

ANNALES  
DE LA  
SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE

DE BRUXELLES

ASSOCIATION SANS BUT LUCRATIF

TOME SOIXANTIÈME, 1940-1946

SÉRIE I

SCIENCES MATHÉMATIQUES, PHYSIQUES  
et ASTRONOMIQUES

TROISIÈME FASCICULE

31 JUILLET 1946



*Publié avec le concours de la Fondation universitaire de Belgique*

LOUVAIN

Secrétariat de la Société Scientifique

11, RUE DES RÉCOLLETS, 11

Chèques postaux 2027.46

1946

Publication trimestrielle. Prix de ce fascicule séparé : 25 frs

# TABLE DES MATIÈRES

PAGES

Session du 9 mai 1946, à Bruxelles.

|   |     |
|---|-----|
| PREMIÈRE SECTION : (Sciences mathématiques) . . . . .   | 83  |
| Sur un théorème de Malet, par M. V. Thébault . . . . .  | 84  |
| Extension de la théorie des intégrales premières aux systèmes complètement intégrales d'équations aux différentielles totales, par M. R. H. J. Germau . . . . . | 86  |
| Les tables de réfraction de Ptolémée, par M. A. Lejeune . . . . .   | 93  |
| DEUXIÈME SECTION : (Physique et Chimie) . . . . .   | 102 |
| Un modèle de nébuleuse, par M. G. Lemaitre . . . . .  | 103 |
| La répartition macroscopique des nébuleuses extra-galactiques, par M. P. Drumaux . . . . .  | 115 |
| Etude en spectroscopie infra-rouge des bromures et iodures de méthyle légers et deutéro-substitués, par M. Ch. Courtoy . . . . .                                | 122 |
| Sur le chromatisme de l'œil, par M. A. Biot . . . . .   | 138 |
| Evaluation du nombre de couleurs réelles colorimétriquement distinctes, par M. A. Biot . . . . .  | 149 |
| Azéotropes homofonctionnels, par M. M. Lecat . . . . .  | 155 |
| Azéotropes de nitrites, par M. M. Lecat . . . . .   | 163 |
| Azéotropes d'amines, par M. M. Lecat . . . . .  | 169 |

Les ANNALES de la Société scientifique de Bruxelles ont paru depuis 1927 en quatre séries distinctes, plus un fascicule administratif.

Série A. Sciences mathématiques (1<sup>re</sup> section).

Série B. Sciences physiques et naturelles (2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> sections).

Série C. Sciences médicales (4<sup>e</sup> section).

Série D. Sciences économiques (5<sup>e</sup> section).

Les comptes rendus des assemblées générales se trouvent dans le fascicule administratif, qui paraît après la session de Pâques.

Les ANNALES sont divisées d'une nouvelle manière à partir de 1937 :

(Par suite de l'interruption pendant la guerre, le tome LX<sup>e</sup> commencé en 1940 est achevé en 1946).

Série I. Sciences mathématiques, physiques et astronomiques (1<sup>re</sup>, 2<sup>e</sup> et 6<sup>e</sup> sections).

Série II. Sciences naturelles et médicales (3<sup>e</sup> et 4<sup>e</sup> sections).

Série III. Sciences économiques (5<sup>e</sup> section).

Fascicule administratif.

Le prix de l'ABONNEMENT aux ANNALES pour des personnes ne faisant pas partie de la Société scientifique est fixé par le tarif suivant :

|                   | Périodicité   | en Belgique et au Congo-Belge,<br>au Luxembourg | dans les autres pays |
|-------------------|---------------|---|----------------------|
| Série I           | trimestrielle | 70 fr   | 120 fr. belges       |
| Série II          | "             | 70 fr.  | 120 fr. belges       |
| Série III         | "             | 100 fr.   | 120 fr. belges       |
| Toutes les séries |               | 220 fr  | 350 fr. belges       |

## SESSION DU 9 MAI 1946

A BRUXELLES

---

### Première Section

---

### Sciences Mathématiques

---

Le Bureau de la Section est constitué comme suit pour l'exercice 1946 1947 :

*Président* : M. R. Germaÿ.

*Vice-Présidents* : M. M. Lecat.

M. F. Simonart.

*Secrétaire* : M. R. Ballieu.



# SUR UN THÉORÈME DE MALET

par M. V. THÉBAULT, Tennie (France)

La présente Note a pour but de généraliser le théorème suivant de MALET, (MATHESIS, 1885, p. 94 et 1890, p. 253. — EDUCATIONAL TIMES, (Reprints, question 8047, 1886, p. 28) : *Si des parallèles menées par les sommets d'un tétraèdre ABCD rencontrent les faces opposées aux points A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, C<sub>1</sub>, D<sub>1</sub>, le volume du tétraèdre A<sub>1</sub> B<sub>1</sub> C<sub>1</sub> D<sub>1</sub> est, au signe près, triple de celui du tétraèdre ABCD.*

**1. THÉORÈME.** *Des parallèles de direction arbitraire par les sommets A', B', C', D', d'un tétraèdre T' ≡ A'B'C'D' percent en A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, C<sub>1</sub>, D<sub>1</sub>, les plans des faces BCD, CDA, DAB, ABC d'un tétraèdre homothétique T ≡ ABCD, de volume V, le rapport d'homothétie étant k. Le volume V<sub>1</sub> du tétraèdre T<sub>1</sub> ≡ A<sub>1</sub> B<sub>1</sub> C<sub>1</sub> D<sub>1</sub> est égal à - k<sup>2</sup> (2k + 1) V.*

Si l'on prend le centre d'homothétie des tétraèdres T' et T pour origine des axes rectangulaires Ox, Oy, Oz, la direction des parallèles menées par A', B', C', D' étant parallèle à Oz, les coordonnées de A, B, C, D et de A', B', C', D' sont

$$x_i, y_i, z_i, \quad kx_i, ky_i, kz_i, \quad (i = 1, 2, 3, 4).$$

On a donc

$$\text{BCD} \equiv \begin{vmatrix} x & y & z & 1 \\ x_2 & y_2 & z_2 & 1 \\ x_3 & y_3 & z_3 & 1 \\ x_4 & y_4 & z_4 & 1 \end{vmatrix} = 0, \text{ et } 6V = \begin{vmatrix} x_1 & y_1 & z_1 & 1 \\ x_2 & y_2 & z_2 & 1 \\ x_3 & y_3 & z_3 & 1 \\ x_4 & y_4 & z_4 & 1 \end{vmatrix}.$$

On désignera par  $\Delta x_i, \Delta y_i, \Delta z_i, \Delta_i$  les mineurs de  $x_i, y_i, z_i, 1$  dans le développement du déterminant précédent.

La parallèle menée par A' à la direction donnée est

$$x - kx_1 = 0, \quad y - ky_1 = 0.$$

Les coordonnées du point A<sub>1</sub> sont

$$kx_1, \quad ky_1, \quad - \frac{1}{\Delta z_1} (kx_2 \Delta x_1 + ky_1 \Delta y_1 + \Delta_1);$$

d'où

$$-6 V_1 = \begin{vmatrix} kx_1 & ky_1 & \frac{1}{\Delta z_1} (kx_1 \Delta x_1 + ky_1 \Delta y_1 + \Delta_1) & 1 \\ kx_2 & ky_2 & \frac{1}{\Delta z_2} (kx_2 \Delta x_2 + ky_2 \Delta y_2 + \Delta_2) & 1 \\ kx_3 & ky_3 & \frac{1}{\Delta z_3} (kx_3 \Delta x_3 + ky_3 \Delta y_3 + \Delta_3) & 1 \\ kx_4 & ky_4 & \frac{1}{\Delta z_4} (kx_4 \Delta x_4 + ky_4 \Delta y_4 + \Delta_4) & 1 \end{vmatrix},$$

et

$$-6 V_1 = k^2 \Sigma (kx_1 \Delta x_1 + ky_1 \Delta y_1 + \Delta_1).$$

Or,

$$\Sigma x_1 \Delta x_1 = 6 V = \Sigma y_1 \Delta y_1 = \Sigma \Delta_1,$$

et, finalement,

$$V_1 = -k^2 (2k + 1) V. \quad (1)$$

**COROLLAIRE.** Des parallèles de direction arbitraire menées par les sommets d'un tétraèdre ABCD rencontrent les faces opposées aux points  $A_1, B_1, C_1, D_1$ . Le volume du tétraèdre  $A_1 B_1 C_1 D_1$  est triple de celui du tétraèdre ABCD, les signes étant contraires. (Théorème de MALET).

Car  $A' \equiv A, B' \equiv B, C' \equiv C, D' \equiv D, k = 1$ , et  $V_1 = -3 V$ .

**COROLLAIRE.** Des parallèles de direction arbitraire par les sommets  $A', B', C', D'$  d'un tétraèdre  $A' B' C' D'$ , coupent les plans des faces BCD, CDA, DAB, ABC d'un tétraèdre ABCD inversement égal au premier, en  $A_1, B_1, C_1, D_1$ . Les volumes des tétraèdres  $A_1 B_1 C_1 D_1$  et ABCD sont équivalents <sup>(1)</sup>.

En effet,  $k = -1$ , et  $V_1 = V$ , en vertu de (1).

**COROLLAIRE.** Si le rapport d'homothétie est  $k = -\frac{1}{2}$ , les points  $A_1,$

$B_1, C_1, D_1$  sont coplanaires.

Car, en vertu de (1),  $V_1 = 0$ .

**2.** Ces théorèmes ont leurs similaires en géométrie plane.

Par un calcul analogue ou par un raisonnement géométrique simple, on obtient la proposition suivante <sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> V. THÉBAULT, *Mathesis*, t. 55, question 3272, p. 139.

<sup>(2)</sup> M. R. BLANCHARD a également rencontré ce théorème dans sa solution de notre question 3231 proposée dans *Mathesis*, t. 54, p. 461.

**THÉORÈME.** Des parallèles de direction arbitraire par les sommets  $A', B', C'$  d'un triangle  $A' B' C'$  rencontrent en  $A_1, B_1, C_1$  les côtés  $BC, CA, AB$  d'un triangle  $ABC$ , d'aire  $S$ , homothétique au triangle  $A' B' C'$ , le rapport d'homothétie étant  $k$ . L'aire  $S_1$  du triangle  $A_1 B_1 C_1$  est égale à  $-k(k+1)S$ .

**COROLLAIRE.** Des parallèles de direction arbitraire par les sommets  $A', B', C'$  d'un triangle  $A' B' C'$  inversement égal au triangle  $ABC$  rencontrent les côtés de celui-ci en trois points collinéaires <sup>(1)</sup>.

N. B. — Lorsque les triangles  $ABC$  et  $A' B' C'$  se déplacent dans le plan parallèlement à eux-mêmes, l'aire  $S_1$  du triangle  $A_1 B_1 C_1$  est égale, en grandeur et en signe à la somme des aires des triangles  $BCA'_2, CAB'_2, ABC'_2$  ou  $A_2B'C', B_2C'A, C_2A'B', A_2, B_2, C_2$  et  $A'_2, B'_2, C'_2$  étant des points arbitraires sur  $BC, CA, AB$  et  $B'C', C'A', A'B'$  <sup>(2)</sup>.

(Juin 1944).

# EXTENSION DE LA THÉORIE DES INTÉGRALES PREMIÈRES AUX SYSTÈMES COMPLÈTEMENT INTÉGRABLES D'ÉQUATIONS AUX DIFFÉRENTIELLES TOTALES

par R. H. J. GERMA

Professeur à l'Université de Liège

§ 1. Considérons le système complètement intégrable d'équations aux différentielles totales

$$(1) \quad dz_j = \sum_{k=1}^{k=n} a_{jk} (x_1, x_2, \dots, x_n; z_1, \dots, z_p) dx_k, \\ (i = 1, 2, \dots, p),$$

où les fonctions  $a_{jk}$  sont holomorphes dans le domaine d'un certain point  $x_1^0, \dots, x_n^0, z_1^0, \dots, z_p^0$ .

Les conditions d'intégrabilité sont

$$(2) \quad \frac{\partial a_{vj}}{\partial x_k} + \sum_{s=1}^{s=p} \frac{\partial a_{vj}}{\partial z_s} \cdot a_{sk} = \frac{\partial a_{vk}}{\partial x_j} + \sum_{s=1}^{s=p} \frac{\partial a_{vk}}{\partial z_s} \cdot a_{sj}, \\ (j, k = 1, 2, \dots, n), (v = 1, 2, \dots, p).$$

<sup>(1)</sup> V. THÉBAULT, *Mathesis*, t. 54, question 3231, p. 461.

<sup>(2)</sup> V. THÉBAULT, *L'Education mathématique*, 1921, p. 129.



Nous dirons que  $F(x_1, \dots, x_n, z_1, \dots, z_p)$  est une intégrale première du système (1), si

$$(3) \quad F(x_1, \dots, x_n, z_1, \dots, z_p) = C,$$

quand on y remplace  $z_1, \dots, z_p$  par des solutions du système (1).

La fonction  $F$  satisfait à un système d'équations aux dérivées partielles faciles à écrire. En effet

$$(4) \quad \frac{\partial F}{\partial x_k} + \frac{\partial F}{\partial z_1} \cdot \frac{\partial z_1}{\partial x_k} + \dots + \frac{\partial F}{\partial z_p} \cdot \frac{\partial z_p}{\partial x_k} = 0, \\ (k = 1, 2, \dots, n).$$

Mais  $z_1, \dots, z_p$  désignent des solutions de (1); ainsi (4) devient

$$(5) \quad \frac{\partial F}{\partial x_k} + \frac{\partial F}{\partial z_1} a_{1k} + \dots + \frac{\partial F}{\partial z_p} a_{pk} = 0, \\ (k = 1, 2, \dots, n),$$

Sauf la condition d'holomorphie des fonctions  $a_{jk}$  au voisinage du point  $x_1^0, \dots, x_n^0, z_1^0, \dots, z_p^0$ , les solutions  $z_1, \dots, z_p$  considérées peuvent prendre les valeurs arbitraires  $z_1^0, \dots, z_p^0$  pour les valeurs désignées d'avance  $x_1^0, \dots, x_n^0$ . Autant dire que  $F$  satisfait aux équations simultanées

$$(6) \quad X_k(F) = \frac{\partial F}{\partial x_k} + \frac{\partial F}{\partial z_1} a_{1k} + \dots + \frac{\partial F}{\partial z_p} a_{pk} = 0, \\ (k = 1, 2, \dots, n),$$

lorsque  $x_1, \dots, x_n, z_1, \dots, z_p$  sont des variables indépendantes. Les conditions d'intégrabilité (2) s'écrivent

$$(7) \quad X_k(a_{vj}) = X_j(a_{vk}), \\ (j, k = 1, \dots, n; v = 1, 2, \dots, p),$$

et expriment que le système (5) est complet <sup>(1)</sup>.

§ 2. La connaissance d'une intégrale première ramène l'intégration du système d'ordre  $p$  à celle d'un système d'ordre  $p - 1$ .

Nous supposons que

$$(8) \quad \frac{\partial F}{\partial z_p}(x_1^0, \dots, x_n^0, z_1^0, \dots, z_p^0) \neq 0.$$

(1) E. GOURSAT : Leçons sur l'intégration des équations aux dérivées partielles du premier ordre. chap. III.

La valeur de C dans l'équation (3) est donnée ici par

$$(9) \quad F(x_1^o, \dots, x_n^o, z_1^o, \dots, z_p^o) = C.$$

Le théorème des fonctions implicites est applicable à l'équation (3). Celle-ci définit la fonction implicite

$$(10) \quad z_p = \varphi(x_1, x_2, \dots, x_n; z_1, \dots, z_{p-1}),$$

et l'on a identiquement

$$(11) \quad F(x_1, x_2, \dots, x_n; z_1, \dots, z_{p-1}, \varphi) = [F] = C.$$

La notation  $[F]$  rappelle qu'on a remplacé  $z_p$  par  $\varphi$  sous le signe fonctionnel  $F$ .

Les dérivées partielles premières de la fonction  $\varphi$  par rapport aux variables indépendantes  $x_j$  ( $j = 1, \dots, n$ ),  $z_s$  ( $s = 1, \dots, p-1$ ) sont données par les formules

$$(13) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} = - \frac{\left[ \frac{\partial F}{\partial x_j} \right]}{\left[ \frac{\partial F}{\partial z_p} \right]}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial z_s} = - \frac{\left[ \frac{\partial F}{\partial z_s} \right]}{\left[ \frac{\partial F}{\partial z_p} \right]}.$$

Remplaçons  $z_p$  par sa valeur (10) dans les  $p-1$  premières équations<sup>(1)</sup>, nous obtenons un système à  $(p-1)$  inconnues

$$(14) \quad \begin{cases} dz_1 = [a_{11}] dx_1 + \dots + [a_{1n}] dx_n, \\ \dots \\ dz_{p-1} = [a_{p-1,1}] dx_1 + \dots + [a_{p-1,n}] dx_n. \end{cases}$$

Nous pouvons écrire ce système de la manière suivante

$$(15) \quad \begin{cases} dz_1 = A_{11}(x_1, \dots, x_n; z_1, \dots, z_{p-1}) dx_1 + \dots + A_{1n}(x_1, \dots, x_n; z_1, \dots, z_{p-1}) dx_n \\ \dots \\ dz_{p-1} = A_{p-1,1}(x_1, \dots, x_n; z_1, \dots, z_{p-1}) dx_1 + \dots + A_{p-1,n}(x_1, \dots, x_n; z_1, \dots, z_{p-1}) dx_n \end{cases}$$

en entendant que

$$(16) \quad A_{jk}(x_1, \dots, x_n; z_1, \dots, z_{p-1}) = [a_{jk}] = a_{jk}(x_1, \dots, x_n; z_1, \dots, z_{p-1}, \varphi), \\ (j = 1, \dots, p-1; k = 1, 2, \dots, n).$$

§ 3. Nous allons démontrer que ce système est complètement intégrable. Il s'agit d'établir les relations suivantes

$$(17) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial A_{vj}}{\partial x_k} + \frac{\partial A_{vj}}{\partial z_1} \cdot A_{1k} + \frac{\partial A_{vj}}{\partial z_2} \cdot A_{2k} + \dots + \frac{\partial A_{vj}}{\partial z_{p-1}} \cdot A_{p-1,k} \\ & = \frac{\partial A_{vk}}{\partial x_j} + \frac{\partial A_{vk}}{\partial z_1} \cdot A_{1j} + \frac{\partial A_{vk}}{\partial z_2} \cdot A_{2j} + \dots + \frac{\partial A_{vk}}{\partial z_{p-1}} \cdot A_{p-1,j}, \end{aligned} \right. \\ (v = 1, \dots, p-1; j, k = 1, 2, \dots, n).$$



Or, d'après la formule (16), nous avons

$$(18) \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial A_{vj}}{\partial x_k} &= \left[ \frac{\partial a_{vj}}{\partial x_k} \right] + \left[ \frac{\partial a_{vj}}{\partial z_p} \right] \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x_k}, \\ \frac{\partial A_{vj}}{\partial z_1} &= \left[ \frac{\partial a_{vj}}{\partial z_1} \right] + \left[ \frac{\partial a_{vj}}{\partial z_p} \right] \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z_1}, \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{\partial A_{vj}}{\partial z_{p-1}} &= \left[ \frac{\partial a_{vj}}{\partial z_{p-1}} \right] + \left[ \frac{\partial a_{vj}}{\partial z_p} \right] \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z_{p-1}}. \end{aligned} \right.$$

Il en résulte que

$$(19) \left\{ \begin{aligned} &\frac{\partial A_{vj}}{\partial x_k} + \frac{\partial A_{vj}}{\partial z_1} \cdot A_{1k} + \frac{\partial A_{vj}}{\partial z_2} \cdot A_{2k} + \dots + \frac{\partial A_{vj}}{\partial z_{p-1}} \cdot A_{p-1, k} \\ &= \left[ \frac{\partial a_{vj}}{\partial x_k} \right] + \left[ \frac{\partial A_{vj}}{\partial z_p} \right] \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x_k} \\ &+ \left\{ \left[ \frac{\partial a_{vj}}{\partial z_1} \right] + \left[ \frac{\partial a_{vj}}{\partial z_p} \right] \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z_1} \right\} [a_{1, k}] \\ &+ \dots \dots \dots \\ &\left\{ \left[ \frac{\partial a_{vj}}{\partial z_{p-1}} \right] + \left[ \frac{\partial a_{vj}}{\partial z_p} \right] \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z_{p-1}} \right\} [a_{p-1, k}]. \end{aligned} \right.$$

Si nous tenons compte des formules (13), l'égalité précédente prend la forme

$$\begin{aligned} &\frac{\partial A_{vj}}{\partial x_k} + \frac{\partial A_{vj}}{\partial z_1} \cdot A_{1k} + \frac{\partial A_{vj}}{\partial z_2} \cdot A_{2k} + \dots + \frac{\partial A_{vj}}{\partial z_{p-1}} \cdot A_{p-1, k} \\ &= \left[ \frac{\partial a_{vj}}{\partial x_k} \right] + \left[ \frac{\partial a_{vj}}{\partial z_1} \right] [a_{1k}] + \dots + \left[ \frac{\partial a_{vj}}{\partial z_{p-1}} \right] [a_{p-1, k}] \\ &+ \left[ \frac{\partial a_{vj}}{\partial z_p} \right] \left\{ \frac{\partial \varphi}{\partial x_k} + [a_{1k}] \frac{\partial \varphi}{\partial z_1} + \dots + [a_{p-1, k}] \frac{\partial \varphi}{\partial z_{p-1}} \right\} \\ &= \frac{1}{\left[ \frac{\partial F}{\partial z_p} \right]} \left\{ \left[ \frac{\partial F}{\partial z_p} \right] \left\{ \left[ \frac{\partial a_{vj}}{\partial x_k} \right] + \left[ \frac{\partial a_{vj}}{\partial z_1} \right] [a_{1k}] + \dots + \left[ \frac{\partial a_{vj}}{\partial z_{p-1}} \right] [a_{p-1, k}] \right\} \right. \\ &\quad \left. - \left[ \frac{\partial a_{vj}}{\partial z_p} \right] \left\{ \left[ \frac{\partial F}{\partial x_k} \right] + [a_{1k}] \left[ \frac{\partial F}{\partial z_1} \right] + \dots + [a_{p-1, k}] \left[ \frac{\partial F}{\partial z_{p-1}} \right] \right\} \right\}. \end{aligned}$$

D'après les égalités (6) valables lorsque  $x_1, \dots, x_n, z_1, \dots, z_p$  sont des variables indépendantes, on peut écrire à plus forte raison

$$(21) \quad \left[ \frac{\partial F}{\partial x_k} \right] + [a_{1k}] \left[ \frac{\partial F}{\partial z_1} \right] + \dots + [a_{p-1,k}] \left[ \frac{\partial F}{\partial z_{p-1}} \right] + [a_{p,k}] \left[ \frac{\partial F}{\partial z_p} \right] = 0.$$

Il en résulte que

$$(22) \quad \left[ \frac{\partial F}{\partial x_k} \right] + [a_{1k}] \left[ \frac{\partial F}{\partial z_1} \right] + \dots + [a_{p-1,k}] \left[ \frac{\partial F}{\partial z_{p-1}} \right] = - [a_{p,k}] \left[ \frac{\partial F}{\partial z_p} \right].$$

La formule (20) s'écrit en conséquence

$$(23) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial A_{vj}}{\partial x_k} + \frac{\partial A_{vj}}{\partial z_1} \cdot A_{1k} + \frac{\partial A_{vj}}{\partial z_2} \cdot A_{2k} + \dots + \frac{\partial A_{vj}}{\partial z_{p-1}} \cdot A_{p-1,k} \\ &= \left[ \frac{\partial a_{vj}}{\partial x_k} \right] + \left[ \frac{\partial a_{vj}}{\partial z_1} \right] [a_{1k}] + \dots + \left[ \frac{\partial a_{vj}}{\partial z_{p-1}} \right] [a_{p-1,k}] + \left[ \frac{\partial a_{vj}}{\partial z_p} \right] [a_{p,k}] \end{aligned} \right.$$

Permutons les indices  $j$  et  $k$ , il vient

$$(24) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial A_{vk}}{\partial x_j} + \frac{\partial A_{vk}}{\partial z_1} \cdot A_{1j} + \dots + \frac{\partial A_{vk}}{\partial z_{p-1}} \cdot A_{p-1,j} \\ &= \left[ \frac{\partial a_{vk}}{\partial x_j} \right] + \left[ \frac{\partial a_{vk}}{\partial z_1} \right] [a_{1j}] + \dots + \left[ \frac{\partial a_{vk}}{\partial z_{p-1}} \right] [a_{p-1,j}] + \left[ \frac{\partial a_{vk}}{\partial z_p} \right] [a_{p,j}] \end{aligned} \right.$$

Mais les formules (2) donnent a fortiori

$$(25) \quad \left[ \frac{\partial a_{vj}}{\partial x_k} \right] + \sum_{s=1}^{s=p} \left[ \frac{\partial a_{vj}}{\partial z_s} \right] [a_{sk}] = \left[ \frac{\partial a_{vk}}{\partial x_j} \right] + \sum_{s=1}^{s=p} \left[ \frac{\partial a_{vk}}{\partial z_s} \right] [a_{sj}].$$

Les égalités (23), (24), (25) montrent alors que les relations (17) ont lieu lorsque  $x_1, \dots, x_n, z_1, \dots, z_{p-1}$  sont des variables indépendantes. Le système (15) est complètement intégrable.

§ 4. Il reste à établir que sa résolution fournit celle du système (1). Désignons par

$$\xi_1(x_1, \dots, x_n), \dots, \xi_{p-1}(x_1, \dots, x_n)$$

les intégrales du système (15). Posons

$$(26) \quad \xi_p = \varphi(x_1, \dots, x_n; \xi_1, \dots, \xi_p).$$

Nous avons à démontrer que le système

$$\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{p-1}, \xi_p$$

satisfait aux équations (1). Le fait est presque évident pour les  $(p - 1)$  premières équations (1). On a en effet

$$(27) \quad \frac{\partial \xi_1}{\partial x_1} = A_{11}(x_1, \dots, x_n; \xi_1, \dots, \xi_{p-1}) =$$

$$a_{11} \left[ x_1, \dots, x_n; \xi_1, \dots, \xi_{p-1}; \varphi(x_1, \dots, x_n; \xi_1, \dots, \xi_{p-1}) \right]$$

$$= a_{11}(x_1, \dots, x_n; \xi_1, \dots, \xi_{p-1}, \xi_p), \text{ etc.}$$

Lorsque  $x_1, \dots, x_n, z_1, \dots, z_{p-1}$  sont des variables indépendantes, nous avons par ailleurs

$$(28) \quad \left\{ \begin{aligned} \left[ \frac{\partial F}{\partial x_1} \right] + \left[ \frac{\partial F}{\partial z_p} \right] \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} &= 0, \dots \dots \left[ \frac{\partial F}{\partial x_n} \right] + \left[ \frac{\partial F}{\partial z_p} \right] \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0, \\ \left[ \frac{\partial F}{\partial z_1} \right] + \left[ \frac{\partial F}{\partial z_p} \right] \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z_1} &= 0, \dots \dots \left[ \frac{\partial F}{\partial z_{p-1}} \right] + \left[ \frac{\partial F}{\partial z_p} \right] \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z_{p-1}} = 0. \end{aligned} \right.$$

Rappelons que le signe [ ] indique qu'on a remplacé  $z_p$  par  $\varphi$ . Considérons par exemple la première et les  $p - 1$  dernières équations (28). Multiplions-les respectivement par 1,  $[a_{11}]$ ,  $\dots$ ,  $[a_{p-1, 1}]$  et additionnons-les membre à membre, il vient

$$(29) \quad \left\{ \begin{aligned} &\left[ \frac{\partial F}{\partial x_1} \right] + [a_{11}] \left[ \frac{\partial F}{\partial z_1} \right] + \dots + [a_{p-1, 1}] \left[ \frac{\partial F}{\partial z_{p-1}} \right] \\ &+ \left[ \frac{\partial F}{\partial z_p} \right] \left\{ \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} + [a_{11}] \frac{\partial \varphi}{\partial z_1} + \dots + [a_{p-1, 1}] \frac{\partial \varphi}{\partial z_{p-1}} \right\} = 0. \end{aligned} \right.$$

Remplaçons-y  $z_1, \dots, z_{p-1}$  par  $\xi_1, \dots, \xi_{p-1}$  et par conséquent  $z_p$  par  $\varphi(x_1, \dots, x_n; \xi_1, \dots, \xi_{p-1})$  ou  $\xi_p$ . Le résultat de la substitution étant indiqué par le signe [ ]\*, nous obtenons

$$(30) \quad \left\{ \begin{aligned} &\left[ \frac{\partial F}{\partial x_1} \right]^* + [a_{11}]^* \left[ \frac{\partial F}{\partial z_1} \right]^* + \dots + [a_{p-1, 1}]^* \left[ \frac{\partial F}{\partial z_{p-1}} \right]^* \\ &+ \left[ \frac{\partial F}{\partial z_p} \right]^* \left\{ \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} \right)^* + [a_{11}]^* \left( \frac{\partial \varphi}{\partial z_1} \right)^* + \dots + [a_{p-1, 1}]^* \left( \frac{\partial \varphi}{\partial z_{p-1}} \right)^* \right\} = 0. \end{aligned} \right.$$

Or

$$(31) \quad \frac{\partial F}{\partial x_1} + \frac{\partial F}{\partial z_1} a_{11} + \dots + \frac{\partial F}{\partial z_{p-1}} a_{p-1, 1} + \frac{\partial F}{\partial z_p} a_{p1} = 0,$$

lorsque les  $x$  et les  $z$  sont des variables indépendantes.



Dès lors

$$(32) \left[ \frac{\partial F}{\partial x_1} \right]^* + [a_{11}]^* \left[ \frac{\partial F}{\partial z_1} \right]^* + \dots [a_{p-1,1}]^* \left[ \frac{\partial F}{\partial z_{p-1}} \right]^* + [a_{p,1}]^* \left[ \frac{\partial F}{\partial z_p} \right]^*$$

L'égalité (30) s'écrit ensuite

$$(33) \left[ \frac{\partial F}{\partial z_p} \right]^* \left\{ -[a_{p1}]^* + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} \right)^* + [a_{11}]^* \left( \frac{\partial \varphi}{\partial z_1} \right)^* + \dots + [a_{p-1,1}]^* \left( \frac{\partial \varphi}{\partial z_{p-1}} \right)^* \right\} =$$

La quantité entre parenthèses est nulle, puisque  $\left[ \frac{\partial F}{\partial z_p} \right]^* \neq 0$ .

Ainsi

$$(34) -[a_{p1}]^* + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} \right)^* + [a_{11}]^* \left( \frac{\partial \varphi}{\partial z_1} \right)^* + \dots + [a_{p-1,1}]^* \left( \frac{\partial \varphi}{\partial z_{p-1}} \right)^* = 0.$$

Mais la formule (26) donne

$$(35) \frac{\partial \xi_p}{\partial x_1} = \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} \right)^* + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial z_1} \right)^* \frac{\partial \xi_1}{\partial x_1} + \dots + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial z_{p-1}} \right)^* \frac{\partial \xi_{p-1}}{\partial x_1}.$$

Les formules (27) démontrées ci-dessus permettent d'écrire

$$(36) \frac{\partial \xi_p}{\partial x_1} = \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} \right)^* + [a_{11}]^* \left( \frac{\partial \varphi}{\partial z_1} \right)^* + \dots + [a_{p-1,1}]^* \left[ \frac{\partial \varphi}{\partial z_{p-1}} \right]^*$$

Ainsi

$$(37) \frac{\partial \xi_p}{\partial x_1} = [a_{p1}]^*.$$

On établit de même que

$$(38) \frac{\partial \xi_p}{\partial x_2} = [a_{p2}]^*, \dots, \frac{\partial \xi_p}{\partial x_n} = [a_{pn}]^*,$$

et le théorème est complètement démontré.

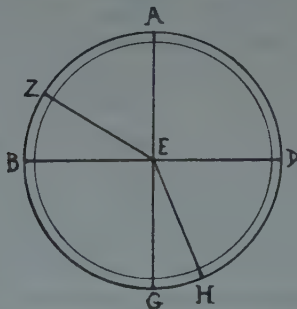
LES TABLES DE RÉFRACTION DE PTOLÉMÉE

Note de M. ALBERT LEJEUNE, Aspirant du F. N. R. S.

Le cinquième livre de l'Optique de Ptolémée <sup>(1)</sup> est consacré à la réfraction. Le phénomène y est mis en évidence par l'expérience, restée classique, de la pièce de monnaie jetée au fond d'une cuvette et qui apparaît lorsqu'on y verse de l'eau <sup>(2)</sup>. L'auteur interprète : les rayons visuels, émis par l'œil et qui se propagent en ligne droite dans un milieu homogène, sont brisés au passage dans un second milieu de compacité — donc de résistance — différente. Cette réfraction est inconsciente, si bien que l'œil continue de reporter dans la direction du rayon incident l'image de l'objet enregistrée, en réalité, par le rayon réfracté.

Cette interprétation permet de ramener le déplacement apparent de l'objet immergé à une quantité angulaire mesurable au moyen d'un appareil très simple. Celui-ci consiste essentiellement en un disque de bronze ABGD, divisé en quatre quadrants et muni d'un limbe gradué qui divise chacun de ces quadrants en 90 degrés.

Son centre E est muni d'une mire fixe; le long des arcs AB et GD peuvent se mouvoir deux autres mires : Z et H. On veille à ce que le plan du disque soit normal à la surface de séparation des deux milieux et à ce que celle-ci coïncide exactement avec le diamètre



BD. Au moyen de la mire Z, on prend un angle d'incidence quelconque AEZ, on vise suivant ZE et l'on déplace la mire H jusqu'à

<sup>(1)</sup> Unique édition : *L'Optica di Claudio Tolomeo, da Eugenio... ridotta in latino sovra la traduzione araba di un testo greco imperfetto...* pubblicata da GILBERTO GOVI. Torino. 1885. = Opt. Ptol.

<sup>(2)</sup> Opt. Ptol. pp. 143 et 144. Cette expérience remonte au moins à Archimède : cfr. HAAS, *Archiv für Geschichte der Naturwiss.* 9 (1922) p. 109.

ce qu'elle soit masquée par les deux autres. ZE, EH matérialisent, en quelque sorte, le trajet réel du rayon visuel et l'angle de réfraction GEH peut être immédiatement lu.

Par cette méthode, Ptolémée mesure les angles de réfraction correspondants aux angles d'incidence multiples de  $10^\circ$ , pour le passage du rayon visuel de l'air dans l'eau, de l'air dans le verre et de l'eau dans le verre <sup>(1)</sup>. Les trois tables ainsi obtenues donnent évidemment comme angle d'incidence du rayon visuel ce que nous appellerions l'angle de réfraction du rayon lumineux, et vice versa. Les deux premières colonnes du tableau ci-dessous reproduisent, à titre d'exemple, la table air-eau de Ptolémée; dans la troisième colonne, nous donnons jusqu'aux minutes les angles vrais calculés par Govi <sup>(2)</sup> pour  $n = 1,33348$  et dans la quatrième colonne, nous notons les erreurs en excès et en défaut.

| PTOLÉMÉE |       | R<br>VRAIS | ERREURS |
|----------|-------|------------|---------|
| I        | R     |            |         |
| 10°      | 8°    | 7°28'      | + 32'   |
| 20°      | 15° ½ | 14°51'     | + 39'   |
| 30°      | 22° ½ | 22°1'      | + 29'   |
| 40°      | 29°   | 28°49'     | + 11'   |
| 50°      | 35°   | 35°3'      | — 3'    |
| 60°      | 40° ½ | 40°30'     | —       |
| 70°      | 45° ½ | 44°48'     | + 42'   |
| 80°      | 50°   | 47°36'     | + 2°24' |

On ne peut guère douter qu'il s'agisse de résultats effectivement observés <sup>(3)</sup>, ni même que Ptolémée ait recommencé un certain nombre de fois — sinon un grand nombre de fois — les mêmes mesures. L'appareil est construit de façon à rendre aisée cette répétition. Ptolémée n'en était d'ailleurs pas à une mesure près, car il note qu'il a essayé, sans résultat, de constater une différence de pouvoir réfrin-

<sup>(1)</sup> Opt. Ptol. pp. 144 à 150. Cfr. A. ROME. *Annales Soc. sc. Bruxelles*, tome LII, série A, 1<sup>e</sup> partie, pp. 36-40.

<sup>(2)</sup> Opt. Ptol. Introduzione p. xxx.

<sup>(3)</sup> Cfr. GERLAND. *Geschichte der Physik*. München. 1913. p. 124; HIRSCHBERG, *Zeitschrift f. Psychol. und Physiol. der Sinnesorgane* XVI (1898) p. 331 et P. BRUNET et A. MIELI. *Histoire des Sciences. Antiquité*. Paris, 1935, pp. 825-828.



gent entre des eaux d'origines diverses <sup>(1)</sup>. La plus petite fraction dont il est tenu compte est le demi-degré. L'auteur signale expressément que ses résultats sont approximatifs <sup>(2)</sup>. Cette approximation a dû même lui paraître bien grossière, car, dans ses observations astronomiques, il est accoutumé à pousser ses mesures angulaires jusqu'au  $1/6$ , voire jusqu'au  $1/12$  de degré <sup>(3)</sup>. Il est donc probable que celle-ci lui a été imposée par les conditions particulières de l'expérience. Un physicien, surtout s'il prenait la peine de reproduire aussi exactement que possible l'expérience, pourrait nous déterminer l'influence exacte de certains facteurs auxquels Ptolémée n'a pas pris garde. Ainsi celui-ci emploie de l'eau non distillée et de température quelconque. Le verre employé manquait peut-être d'homogénéité. Mais surtout que valent les visées effectuées au moyen de minces bâtonnets colorés, en comparaison de l'emploi, par les modernes, d'une lumière monochromatique ? Il est possible, notamment, que, pour rester dans de bonnes conditions de visibilité, il fallait adopter un disque de diamètre très limité. Il est caractéristique, en tout cas, que Ptolémée n'a pas poussé au delà du degré la division de son limbe gradué <sup>(4)</sup>, alors qu'il utilisait couramment des appareils astronomiques gradués jusqu'au  $1/6$  de degré. C'est, sans doute, que le  $1/2$ , degré était la plus petite fraction qui s'avérait constante pour une même mesure répétée : la notation de fractions plus petites apparaissait illusoire, et, par conséquent, une division plus poussée du limbe inutile.

Les résultats consignés dans les tables semblent bien, d'ailleurs, n'être pas bruts. Govi <sup>(5)</sup> a constaté que les différences secondes des angles de réfraction étaient constantes et égales à  $30'$  dans les trois tables. Il n'est guère probable que cette régularité soit l'effet du hasard. Ptolémée ne la signale nulle part, mais si ses tables nous sont parvenues sans altérations <sup>(6)</sup>, on doit admettre, selon

---

<sup>(1)</sup> Opt. Ptol. p. 146, 4-7.

<sup>(2)</sup> Le premier terme de chacune des énumérations de résultats est précédé de « ad prope » : Cpt. Ptol. p. 145, 27; p. 148, 12; p. 149, 29. Cette restriction s'applique à toute l'énumération, comme il ressort de Opt. Ptol. p. 155, 12.

<sup>(3)</sup> Cfr. A. ROMÉ, L'instrument parallactique, *Ann. Soc. sc. Bruxelles*, série A, tome XLVII (1927) pp. 139-40; L'astrolabe et le météoroscope, *ibid.* pp. 77-102.

<sup>(4)</sup> Opt. Ptol. 144, 25, où « pars » recouvre le grec « μοῖρα » = degré d'arc.

<sup>(5)</sup> Opt. Ptol. Introd. p. xxv sqq.

<sup>(6)</sup> Il n'est pas impossible que les tables de Ptolémée aient été délibérément arrangées au cours de la tradition grecque ou arabe du texte. Nous n'en avons trouvé aucun indice et il faudrait supposer qu'on a modifié non seulement les tables, mais tous les passages où interviennent des données numériques. Nos conclusions garderaient leur valeur, mais devraient alors être reportées au falsificateur. Nous estimons cette éventualité peu probable.

toute vraisemblance, qu'il a retouché ses résultats. Nous voudrions essayer de montrer pourquoi et comment.

La seule loi qu'il énonce explicitement <sup>(1)</sup> est :  $I' : R' > I : R$ , où  $I'$  est un angle d'incidence plus grand que  $I$ , dans la même table, et  $R'$ ,  $R$  les angles de réfraction correspondants. Cette loi ne devait pas satisfaire Ptolémée, non pas tant parce qu'elle ne permettait pas de retrouver un des termes en fonction des trois autres, mais parce qu'elle ne marquait aucune corrélation avec la cause supposée du phénomène. Ptolémée est persuadé que la réfraction est provoquée par la « différence de compacité » des deux milieux successivement traversés par le rayon visuel. Cette « différence » reste, pour lui, quelque chose de qualitatif qu'il ne peut traduire numériquement par un excès ou un rapport, mais qui apparaît nettement comme la cause de la réfraction par les constatations générales suivantes :

1<sup>o</sup> le sens de la réfraction est lié à la « différence » des compacités : passant dans un milieu plus compact, le rayon visuel se trouve rapproché de la normale ; dans le cas contraire, il s'en écarte <sup>(2)</sup>.

2<sup>o</sup> l'intensité de la réfraction est fonction de la plus ou moins grande différence des compacités ; ainsi, étant admis que le verre est plus compact que l'eau et celle-ci plus compacte que l'air, à un même angle d'incidence dans l'air, correspond un angle de réfraction plus petit dans le verre que dans l'eau ; ou encore à un même angle d'incidence dans l'air et dans l'eau, correspond, dans le verre, un angle de réfraction plus petit pour le passage air à verre que pour le passage eau à verre <sup>(3)</sup>.

3<sup>o</sup> pour deux milieux donnés, la réfraction est exactement réversible, en ce sens que si à un angle d'incidence  $\alpha$  dans le milieu A répond un angle de réfraction  $\beta$  dans le milieu B, à un angle d'incidence  $\beta$  dans le milieu B répondra un angle de réfraction  $\alpha$  dans le milieu A. <sup>(4)</sup>

Ces constatations, formulées expressément par Ptolémée, prouvent qu'il s'attendait à une relation entre  $I$  et  $R$  qui traduisît la corrélation évidente entre la réfraction et la « différence » en compacité des milieux en présence. La loi qu'il a, en fait, adoptée, par respect des données de l'observation, paraît indiquer qu'il escomptait  $I : R = \text{constante}$ . C'est d'ailleurs la loi qu'ont reconnue, dans la suite, des physiciens moins scrupuleux.

---

<sup>(1)</sup> Opt. Ptol. théor. et fig. 85. Nous traduisons algébriquement ce que l'auteur expose géométriquement.

<sup>(2)</sup> Opt. Ptol. p. 154, 11 sqq.

<sup>(3)</sup> Opt. Ptol. p. 155, 1-15 et p. 149, 1-6.

<sup>(4)</sup> Opt. Ptol. p. 154, 11 sqq.

Tout ceci ne nous explique pas encore pourquoi Ptolémée a retouché ses résultats. Supposons qu'il avait tout d'abord obtenu, grosso modo, les valeurs vraies des angles de réfraction, celles que donne Govi pour le passage air/eau, mais arrondies au 1/2 degré :

|                    |     |      |      |    |    |      |      |    |
|--------------------|-----|------|------|----|----|------|------|----|
| I                  | 10  | 20   | 30   | 40 | 50 | 60   | 70   | 80 |
| R de la table      | 8   | 15,5 | 22,5 | 29 | 35 | 40,5 | 45,5 | 50 |
| R vrais à 30' près | 7,5 | 15   | 22   | 29 | 35 | 40,5 | 45   | 48 |

Les différents angles de réfraction ont été inégalement retouchés. Les RR pour  $I = 40, 50, 60^\circ$  sont intacts. Les autres ont subi un coup de ponce de  $+ 30'$ . Seul R, pour  $I = 80^\circ$ , présente l'importante correction de  $2^\circ$ .

Quel sens peut avoir ce remaniement ? Il ne change rien à la seule loi exprimée :  $I' : R' > I : R$ . Mais Ptolémée s'attendait probablement à  $I : R = \text{constante}$ . Dans ce cas, à la progression arithmétique des II, de raison 10, devait correspondre une progression arithmétique des RR dont la raison aurait été la valeur de R pour  $I = 10^\circ$ . Le tableau suivant permet de comparer les valeurs attendues pour ( $I : R = \text{constante}$ ) et les valeurs supposées observées :

|            |     |    |      |    |      |      |      |    |
|------------|-----|----|------|----|------|------|------|----|
| I          | 10  | 20 | 30   | 40 | 50   | 60   | 70   | 80 |
| R attendus | 7,5 | 15 | 22,5 | 30 | 37,5 | 45   | 52,5 | 60 |
| R obtenus  | 7,5 | 15 | 22   | 29 | 35   | 40,5 | 45   | 48 |

Si défiant que fut Ptolémée de la précision de ses appareils, il ne pouvait leur attribuer des erreurs aussi importantes. Force lui était donc d'admettre que la valeur du rapport ( $I : R$ ) grandit : autrement dit que l'intensité de la réfraction croît avec l'angle d'incidence. Il avait néanmoins la conviction que, sous l'apparente irrégularité des résultats, se dérobait une loi bel et bien régulière, masquée par de petites erreurs accidentelles. L'observation révélait nettement que la progression des RR subit un retard sur celle, régulière, des II. Ptolémée peut avoir été amené à se demander si ce retard se produit de façon absolument désordonnée et, de là, à examiner de plus près les différences entre RR successifs :

|                 |     |    |    |    |     |      |    |    |
|-----------------|-----|----|----|----|-----|------|----|----|
| R obtenus       | 7,5 | 15 | 22 | 29 | 35  | 40,5 | 45 | 48 |
| Diff. premières | 7,5 | 7  | 7  | 6  | 5,5 | 4,5  | 3  |    |

Cette série se présente, pour Ptolémée, comme une progression



arithmétique croissante, mais dont la raison décroît assez irrégulièrement. Il a dû penser que la régularité souhaitée serait obtenue, s'il parvenait, sans modifier beaucoup les résultats observés, à faire diminuer cette raison d'une quantité constante. Quelques tâtonnements ont dû lui faire reconnaître qu'une différence seconde de  $1/2$  degré remplissait à peu près ces conditions. Seulement, on pouvait régulariser à partir du 1<sup>er</sup> intervalle ( $R_2 - R_1$ ), ou du dernier ( $R_8 - R_7$ ), ou encore à partir d'un intervalle moyen ( $R_5 - R_4$ ). Notre tableau donne les résultats obtenus suivant ces trois processus.

| OBSERVATION |            | REMANIEMENTS                          |       |                                       |       |                                       |       | RANG           |
|-------------|------------|---------------------------------------|-------|---------------------------------------|-------|---------------------------------------|-------|----------------|
| I           | R observés | de (R <sub>2</sub> — R <sub>1</sub> ) |       | de (R <sub>8</sub> — R <sub>7</sub> ) |       | de (R <sub>5</sub> — R <sub>4</sub> ) |       |                |
|             |            | R                                     | d'    | R                                     | d'    | R                                     | d'    |                |
| 10          | 7,5        | 7,5                                   |       | 16,5                                  |       | 8                                     |       | R <sub>1</sub> |
| 20          | 15         | 15                                    | > 7,5 | 22,5                                  | > 6   | 15,5                                  | > 7,5 | R <sub>2</sub> |
| 30          | 22         | 22                                    | > 7   | 28                                    | > 5,5 | 22,5                                  | > 7   | R <sub>3</sub> |
| 40          | 29         | 28,5                                  | > 6,5 | 33                                    | > 5   | 29                                    | > 6,5 | R <sub>4</sub> |
| 50          | 35         | 34,5                                  | > 6   | 37,5                                  | > 4,5 | 35                                    | > 6   | R <sub>5</sub> |
| 60          | 40,5       | 40                                    | > 5,5 | 41,5                                  | > 4   | 40,5                                  | > 5,5 | R <sub>6</sub> |
| 70          | 45         | 45                                    | > 5   | 45                                    | > 3,5 | 45,5                                  | > 5   | R <sub>7</sub> |
| 80          | 48         | 49,5                                  | > 4,5 | 48                                    | > 3   | 50                                    | > 4,5 | R <sub>8</sub> |

On constate que le troisième système de correction donne exactement les chiffres adoptés par Ptolémée pour sa table air/eau. Nous devons nous y attendre, puisque nous avons constaté que les angles moyens étaient les plus corrects. Mais pourquoi avoir préféré ce système ? On voit très bien que partir de ( $R_8 - R_7$ ) conduit à une absurdité puisqu'on rend les petits RR plus grands que leurs II. Mais le premier système ( $R_2 - R_1$ ) conserve intacte une donnée de plus que le système adopté ( $R_5 - R_4$ ). La raison est simple. Le premier terme de la progression des II en est en même temps la raison. Or le mode de correction adopté donne pour  $R_1$  une valeur telle qu'il peut servir de premier terme à la progression décroissante des diffé-

rences premières entre RR. Cela n'est pas sans intérêt, car on obtient quelque chose d'analogue à nos indices de réfraction. Il suffit, pour deux milieux donnés de connaître la valeur de  $R_1$ , pour en déduire aussitôt n'importe quel R de la série.

Notons, en passant, que la constance de différences secondes n'était peut-être pas quelque chose de tout à fait neuf pour Ptolémée. L'arithmétique grecque s'est notamment occupée des nombres polygonaux qui constituent de véritables séries du second ordre : il se peut que la constance de leurs différences secondes ait été reconnue comme une de leurs propriétés <sup>(1)</sup>. Mais il y a mieux. Certaines tablettes astronomiques babyloniennes attestent que l'on cherchait à introduire une certaine régularité dans les variations de vitesse du soleil, en s'arrangeant pour obtenir des différences secondes constantes <sup>(2)</sup>. Les relations de Ptolémée — et de son prédécesseur Hipparque — avec l'astronomie babylonienne sont suffisamment accusées, pour qu'il soit permis de supposer, avec beaucoup de vraisemblance, qu'il a pu s'inspirer de ses procédés.

Il va sans dire que nous nous rendons compte de ce qu'il y a d'hypothétique, et surtout de schématique, dans notre essai de reconstitution. Notamment, les angles de réfraction vrais, arrondis à 30' près, ne peuvent représenter que grosso modo les résultats bruts de Ptolémée. Mais n'est-il pas, pour le moins, curieux que le même procédé que nous avons suivi pour la table air/eau, appliqué aux deux autres tables (air/verre et eau/verre), conduit exactement à la même constatation, à savoir que les différences secondes ont été régularisées à partir des angles de réfraction moyens ? <sup>(3)</sup> Du même coup s'expliquerait que la répartition des erreurs est identique dans les trois tables. Et puisqu'aussi bien il n'y a pas de doute qu'il s'agisse de résultats retouchés, notre explication aurait l'avantage de nous montrer pourquoi Ptolémée a effectué ces corrections et quel intérêt elles pouvaient présenter : rendre  $R_1$  caractéristique des milieux en présence et faire de la différence seconde de 30' une constante générale de la réfraction, bref traduire — bien imparfaitement, mais tout

---

<sup>(1)</sup> Cfr. J. TROPFKE. *Geschichte der elementar Mathematik*. Bd. VI : Analysis. Berlin. 1924<sup>2</sup>, p. 3 sqq. : séries arithmétiques.

<sup>(2)</sup> Voir, par exemple, O. NEUGEBAUER, *Untersuchungen zur antiken Astronomie*. III. p. 199. Renseignement que nous devons à l'obligeance de Mr. le Chanoine A. Rome.

<sup>(3)</sup> Le manque de place nous empêche de donner les tableaux nécessaires. Le lecteur voudra bien nous faire confiance. La vérification est d'ailleurs très simple et tous les éléments indispensables pourront être trouvés dans l'introduction de Govi.

de même — la corrélation très générale constatée entre la réfraction et la différence de compacité des milieux traversés.

Reste le fait embarrassant que Ptolémée ne signale explicitement ni les corrections qu'il s'est permises, ni leur intéressante conséquence. Il ne suffit pas de dire, pour tout expliquer, qu'il était incapable de tout ramener à une formule algébrique claire : il pouvait, faute de mieux, exposer les faits dans leur complexité. Il faut croire qu'il a éprouvé quelque scrupule. Les résultats de l'observation, déjà obtenus à une approximation si grossière, avaient encore dû être sensiblement corrigés. De plus, la loi n'apparaissait qu'à condition de ne considérer que les angles d'incidence multiples de  $10^\circ$  et pris dans le milieu le plus rare. Il est surtout embarrassé, croyons-nous, de se trouver incapable d'interpoler pour des angles de valeur quelconque, qu'une vraie loi doit pourtant permettre de déterminer tout autant que les autres. Il a, semble-t-il, préféré en dire un peu moins qu'il ne croyait en apercevoir, plutôt que de risquer des affirmations hasardeuses. Nous serions autrement exigeants en fait de probité scientifique : mais nous sommes forts d'une méthode longuement éprouvée, qu'il ne pratique encore que d'instinct et dont il ignore les exactes possibilités.

#### NOTE COMPLÉMENTAIRE.

A la suite d'une communication sur le même sujet au Comité belge d'Histoire des Sciences, on nous a très justement fait remarquer ceci : notre conviction que l'égalité des différences secondes dans les trois tables ne peut être l'effet du hasard reste une pure impression à vérifier. Mr. Max Cosyns, agrégé de l'université de Bruxelles, nous a très aimablement offert de soumettre le cas au calcul des probabilités. Voici les résultats qu'il obtient :

a) pour les huit cas de chacune des tables prises séparément :

table air/eau : il y a une chance sur 1,378.000 que l'égalité des différences secondes soit l'effet du hasard.

indice le plus probable :  $n = 1.310$

table air/verre : 1 chance sur 213.900.

indice le plus probable :  $n = 1.503$ .

table eau/verre : 1 chance sur 860,800

indice le plus probable :  $n = 1.126$ .



b) pour les trois tables réunies, il n'y a qu'une chance sur 254.000.000.000.000.000 pour que l'égalité des différences secondes soit l'effet du hasard.

Ce résultat serait légèrement majoré si l'on tenait compte de l'indice réel de l'eau et de la condition que l'indice réel eau/verre est égal au rapport des deux autres indices.

Merci à Mr. Cosyns d'avoir traduit en chiffres notre « sentiment ».

---

**Deuxième Section**

---

**Physique et Chimie**

---

Le Bureau de la Section est constitué comme suit pour l'exercice 1946-1947

*Président* : M. M. de Hemptinne.

*Vice-Président* : M. G. Guében.

*Secrétaire* : M. Ch. Manneback.

---

# Un Modèle de nébuleuse

PAR

**M. G. LEMAITRE**

---

1. — Avant d'aborder l'étude du modèle qui fait l'objet de cet article il semble utile d'indiquer l'intérêt que peut avoir cette étude particulière dans une question plus générale.

Le développement de l'*hypothèse de l'atome primitif* conduit à penser que le produit de désintégration de cet atome est formé, en outre des rayons cosmiques, des nuées gazeuses animées les unes par rapport aux autres de grandes vitesses.

La séparation de cet ensemble de nuées, de cette sorte de super-gaz dont les nuées seraient les molécules, en morceaux distincts qui devaient devenir les nébuleuses elliptiques ou spirales, s'est effectuée lorsque l'expansion a atteint la période de ralentissement où l'attraction gravifique faisait équilibre à la répulsion cosmique, c'est-à-dire lorsque la densité de la matière, (c'est-à-dire du super-gaz des nuées) avait une densité de  $10^{-27}$  gr/cm<sup>3</sup>, densité moyenne actuelle des amas de nébuleuses.

Cette séparation a dû, dans chaque cas être amorcée par une condensation accidentelle qui a pu retenir sous son influence gravifique les nuées qui avaient même vitesse qu'elle ou dont la vitesse en différant assez peu, était inférieure à la vitesse de libération, qui lui aurait permis de s'en éloigner définitivement.

De cette façon, la vitesse de la nébuleuse en formation est celle de la condensation accidentelle qui en a amorcé la condensation. On comprend ainsi comment les vitesses relatives des nébuleuses ainsi formées soient fort grandes, comme on peut l'observer encore dans l'amas de Virgo.

Il semble donc que à ce premier stade de la formation d'une nébuleuse, les nuées gazeuses, qui sont les molécules du super-gaz qui les constituent, sont animées de toutes les vitesses jusqu'à la vitesse de libération, c'est-à-dire jusqu'à la vitesse qui permettrait d'échapper à l'attraction du système.



En chaque point, on pourra considérer un espace des vitesses, c'est-à-dire un espace dont les points sont les index des vitesses; la portion occupée de cet espace des vitesses sera limitée par le lieu des points représentatifs des nuées animées de la vitesse limite ou vitesse de libération.

D'après le mécanisme que nous avons décrit il y a un instant, on peut s'attendre à ce que la portion occupée de l'espace des vitesses, soit occupée d'une façon plus ou moins uniforme.

Si on admet que l'espace des vitesses est occupé en chaque point d'une façon rigoureusement uniforme et avec une densité la même pour tous les points de l'espace où on considère cet espace des vitesses, on peut se prévaloir du théorème de Liouville pour être assuré que la distribution restera stationnaire, c'est-à-dire que les nuées se remplaceront d'un point à un autre, mais de telle façon que la même portion occupée de l'espace des vitesses de chaque point, soit occupé d'une façon parfaitement uniforme.

Nous allons étudier ce problème dans le cas particulièrement simple où il n'y a pas de rotation d'ensemble du système, c'est-à-dire dans le cas d'une nébuleuse elliptique de type  $E_0$  jouissant de la symétrie sphérique.

Nous tiendrons naturellement compte de la répulsion cosmique et nous supposerons que la densité moyenne de la matière comprise à l'intérieur de la sphère de rayon  $r$ , a précisément comme densité moyenne la densité  $\rho_0$  dite densité cosmique et qui est telle, qu'à la surface extérieure constituée par la sphère de rayon  $r$ , les deux forces, l'attraction gravifique et la répulsion cosmique, se neutralisent exactement.

Une nuée qui se trouverait sans vitesse en cet endroit demeurerait en équilibre.

2. — Dans ces conditions, nous pouvons utiliser les deux intégrales du mouvement des nuées, l'intégrale des aires et celle des forces vives. Cette dernière peut s'écrire.

$$(1) \quad R^2 + \Pi^2 = U - h$$

où  $R$  désigne la composante radiale de la vitesse et  $\Pi$  la composante transversale,  $U$  est le double de la fonction des forces,  $h$  est la constante d'énergie.

Le théorème des aires donne de même

$$(2) \quad \Pi = \frac{h}{r}$$

De ces deux équations, on déduit

$$(3) \quad R^2 = U + h - \frac{k^2}{r^2}$$

Nous supposerons que la constante arbitraire qui figure dans la fonction des forces est choisie de telle façon que  $U$  soit nul pour  $r = r_0$ , c'est-à-dire au bord du système.

Si nous supposons que la relation suivante est vérifiée

$$(4) \quad h \leq \frac{k^2}{r^2}$$

alors  $R^2$  ne pourra jamais être positif pour  $r = r_0$  et par conséquent aucune des nuées ainsi limitées ne pourra sortir du système.

Le modèle mécanique que nous allons étudier est défini par la condition que la portion de l'espace des vitesses définie en chaque point par la relation (4) soit remplie uniformément.

Ce modèle demeure stationnaire en vertu du théorème de *Liouville*.

Il pourrait paraître à première vue que ce modèle fournira une solution du problème proposé plus haut, c'est-à-dire que les trajectoires limites imposées par la relation (4) auraient précisément la vitesse de libération.

Nous verrons qu'il n'en est pas ainsi, mais que le modèle défini par la relation (4) ne fournit qu'une solution approchée de ce problème.

Les trajectoires limites sont obtenues en prenant dans (4) le signe =.

Substituant dans l'équation (3) nous obtenons en tenant compte de (2)

$$(5) \quad R^2 + \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2}\right) \Pi^2 = U$$

Considérant  $R$  et  $\Pi$  comme des coordonnées cartésiennes, cette équation représente une ellipse. C'est la section méridienne de l'ellipsoïde de révolution qui constitue la portion occupée de l'espace de vitesses.

Les axes de cet ellipsoïde varient d'un point à l'autre; le volume de l'ellipsoïde des vitesses est

$$(6) \quad \frac{4\pi}{3} \frac{U^{3/2}}{1 - \frac{r^2}{r_0^2}}$$

Notre hypothèse revient à admettre que la densité  $\rho$  est proportionnelle à cette expression.

Cette valeur de la densité doit être introduite dans l'équation de Poisson

$$(7) \quad \frac{d^2 U}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dU}{dr} + 8\pi G (\rho - \rho_0) = 0$$

G est la constante de gravitation,  $\rho_0$  a été introduit pour tenir compte de la constante cosmologique ou de la répulsion cosmique.

3. — Si nous prenons comme variable au lieu de  $r$ ,

$$(8) \quad x = 1 - \frac{r^2}{r_o^2}$$

de telle façon que  $x$  s'annule au bord du système, l'équation de Poisson s'écrit

$$(9) \quad 4(1-x) \frac{d^2 U}{dx^2} - 6 \frac{dU}{dx} + 8\pi G r_o^2 (\rho - \rho_0) = 0$$

Nous allons essayer de développer U en série des puissances de  $x$ . La dérivée première de U doit s'annuler, puisque les nuées sont en équilibre en ce point. Des essais de solution nous ont conduit à admettre que la dérivée seconde s'annule aussi, nous avons donc posé

$$(10) \quad U = Wx^2$$

où W doit satisfaire à l'équation

$$(11) \quad 4x^2(1-x) \frac{d^2 W}{dx^2} + (16-22x)x \frac{dW}{dx} + (8-20x)W + 8\pi G r_o^2 (\rho - \rho_0) = 0$$

de telle façon que pour  $x = 0$  on ait

$$(12) \quad W_0 = W(0) = \pi G r_o^2 \rho_0$$

Nous nous proposons donc de trouver un développement de

$$(13) \quad w = \frac{W}{W_0} = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} a_k x^k$$

satisfaisant à l'équation

$$(14) \quad 4x^2(1-x) \frac{d^2 w}{dx^2} + (16-22x)x \frac{dw}{dx} + (8-20x)w + 8\left(\frac{\rho}{\rho_0} - 1\right) = 0$$

Dans cette expression, nous devons remplacer la densité par une expression proportionnelle à (6) c'est-à-dire que nous pouvons poser

$$(15) \quad 8 \frac{\rho}{\rho_0} = \beta x^2 w^{3/2}$$



où  $\beta$  est une certaine valeur caractéristique pour laquelle notre développement est admissible.

Adopter une valeur erronée pour  $\beta$  reviendrait à admettre la présence au centre du système d'une masse ponctuelle positive ou négative. Mathématiquement cela se manifestera par une absence de convergence du développement (13).

Nous avons donc adopté la méthode suivante. Nous avons essayé des valeurs de  $\beta$  jusqu'à ce que nous trouvions un développement (13) qui convergeait pratiquement. Nous avons travaillé numériquement à six puis huit décimales, de façon à nous convaincre empiriquement de la convergence des séries.

Nous avons été grandement aidé dans cette étude par des résultats approchés obtenus au moyen d'une méthode d'intégration graphique par M.R. Keil qui nous permettaient d'inférer que la valeur caractéristique de  $\beta$  différait peu de 13,4.

Voici comment se présente le détail de nos calculs.

En outre du développement (13) de  $w$  nous avons posé

$$(16) \quad w^{3/2} = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} b_k x^k$$

Alors l'équation (14) nous fournit les formules de récurrence

$$(17) \quad \begin{aligned} 6a_1 &= 5 \\ 8a_2 &= 7a_1 - \beta/6 \\ 10a_3 &= 9a_2 - \beta b_1/8 \\ 12a_4 &= 11a_3 - \beta b_2/10 \\ &\dots\dots\dots \\ (2k+6) a_{k+1} &= (2k+5) a_k - \beta b_{k-1}/(2k+4) \end{aligned}$$

Les  $b$  se calculent à partir des  $a$  par l'intermédiaire des  $c$  définis par

$$(18) \quad w^{1/2} = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k x^k$$

on a

$$(19) \quad c_n = \frac{a_n}{2} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n-1} c_k c_{n-k}$$

puis

$$(20) \quad b_n = \sum_{k=0}^n a_k c_{n-k}$$

Voici pour différentes valeurs données à  $\beta$ , les valeurs trouvées pour les  $c$  dans un calcul à six décimales

| $\beta$  | 13,41    | 13,42    | 13,43    | 13,44    |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| $c_2$    | 0,138090 | 0,137986 | 0,137881 | 0,137778 |
| $c_3$    | 40103    | 39974    | 39846    | 39717    |
| $c_4$    | 11010    | 10900    | 10788    | 10677    |
| $c_5$    | 3001     | 2912     | 2826     | 2736     |
| $c_6$    | 876      | 806      | 735      | 665      |
| $c_7$    | 317      | 259      | 202      | 144      |
| $c_8$    | 165      | 116      | 67       | 17       |
| $c_9$    | 117      | 74       | 31       | —12      |
| $c_{10}$ | 98       | 60       | 27       | —16      |
| $c_{11}$ | 87       | 52       | 21       | —17      |

On se rend compte d'après ce calcul que, pour les trois premières valeurs de  $\beta$ , les  $c$  restent positifs et décroissent fort lentement, de telle façon que  $w$  tend vers l'infini positif.

Pour la dernière valeur, les  $c$  deviennent définitivement négatifs, de telle façon que  $w^{1/2}$  tend vers moins l'infini.

Il est manifeste que la valeur caractéristique de  $\beta$  se trouve comprise entre les deux dernières valeurs.

Voici à huit décimales le détail du calcul des trois séries pour  $\beta = 13,4351$

| $a_k$     | $c_k$     | $b_k$       |      |      |
|-----------|-----------|-------------|------|------|
| 8333 3333 | 4166 6667 | 1,2500 0000 |      |      |
| 4492 6874 | 1378 2881 | 9343 1978   | 2673 | 2808 |
| 1944 1843 | 397 8054  | 5362 5162   | 7798 | 7964 |
| 736 1123  | 107 3200  | 2604 2354   | 2977 | 3122 |
| 254 6879  | 27 7982   | 1125 3191   | 7806 | 7920 |
| 82 5727   | 6 9995    | 445 8711    | 9855 | 9946 |
| 25 4895   | 1 7277    | 165 1955    | 7161 | 7236 |
| 7 5752    | 4213      | 58 0185     | 4115 | 4179 |
| 2 1867    | 1029      | 19 5116     | 944  | 999  |
| 6192      | 262       | 6 3849      | 185  | 235  |
| 1752      | 77        | 2 0021      | 9    | 53   |
| 520       | 37        | 6242        | —31  | 13   |
| 182       | 19        |             | —37  | 0    |
| 88        | 19        |             | —36  | 0    |

La quatrième colonne donne les quatre dernières décimales des  $c$  pour 13,4353.

La dernière colonne obtenue par interpolation linéaire donne ces quatre dernières décimales pour la valeur finale adoptée

$$\beta = 13,43517$$

4. — Pour faciliter l'étude de la distribution définie par les équations et développements précédents, il est désirable de choisir des unités de longueur, de temps et de masse qui introduisent quelque simplification dans les formules.

Nous choisirons ces unités de telle façon que les quantités désignées par  $r_0$ ,  $\rho_0$  et  $W_0$  soient prises égales à l'unité.

Dans ces conditions, l'unité des longueurs pourra être  $r_0$  égale à 100 000 années de lumière, distance moyenne des nébuleuses dans les amas. La densité moyenne sera la densité cosmique  $10^{-27}$  gr/cm<sup>3</sup>. L'unité de vitesse sera donnée par la racine carrée de  $W_0$ , soit pour les valeurs adoptées 29 km/sec.

L'accélération  $g$  peut se trouver par les formules

$$(21) \quad g = -\frac{1}{2} \frac{dU}{dr} = r \frac{dU}{dx} = 2 r x w^{1/2} \frac{d}{dx} (x w^{1/2})$$

la dernière dérivée se calcule facilement au moyen du développement de  $w^{1/2}$ , c'est-à-dire au moyen des  $c$ . Nous avons trouvé les résultats suivants :

| $r$  | $w^{1/2}$ | $\frac{d}{dx} x w^{1/2}$ | $U$  | $g$  | $v^2$ | $h^2$ | $h$   | $\rho$ | $\rho_m$ |
|------|-----------|--------------------------|------|------|-------|-------|-------|--------|----------|
| 0.00 | 1.6087    | 2.4831                   | 2.58 | 0.00 | 0.00  | 0.000 | -2.59 | 6.99   | 6.99     |
| 0.05 | 1.6066    | 2.4769                   | 2.57 | 0.40 | 0.02  | 0.000 | -2.55 | 6.93   | 6.95     |
| 0.10 | 1.6000    | 2.4584                   | 2.51 | 0.78 | 0.08  | 0.001 | -2.43 | 6.74   | 6.84     |
| 0.15 | 1.5892    | 2.4281                   | 2.41 | 1.13 | 0.17  | 0.004 | -2.24 | 6.44   | 6.66     |
| 0.20 | 1.5743    | 2.3863                   | 2.28 | 1.44 | 0.29  | 0.011 | -2.00 | 6.04   | 6.41     |
| 0.25 | 1.5555    | 2.3339                   | 2.13 | 1.70 | 0.43  | 0.027 | -1.70 | 5.55   | 6.10     |
| 0.30 | 1.5329    | 2.2716                   | 1.95 | 1.90 | 0.57  | 0.051 | -1.38 | 5.01   | 5.75     |
| 0.35 | 1.5068    | 2.2006                   | 1.75 | 2.04 | 0.71  | 0.087 | -1.04 | 4.42   | 5.36     |
| 0.40 | 1.4777    | 2.1220                   | 1.54 | 2.11 | 0.84  | 0.135 | -0.70 | 3.82   | 4.95     |
| 0.45 | 1.4456    | 2.0369                   | 1.33 | 2.11 | 0.95  | 0.193 | -0.38 | 3.33   | 4.52     |
| 0.50 | 1.4110    | 1.9467                   | 1.12 | 2.06 | 1.03  | 0.257 | -0.09 | 2.65   | 4.09     |
| 0.55 | 1.3743    | 1.8526                   | 0.92 | 1.95 | 1.07  | 0.325 | +0.16 | 2.12   | 3.66     |
| 0.60 | 1.3357    | 1.7556                   | 0.73 | 1.80 | 1.08  | 0.389 | 0.35  | 1.64   | 3.25     |
| 0.65 | 1.2957    | 1.6571                   | 0.56 | 1.61 | 1.05  | 0.443 | 0.49  | 1.22   | 2.86     |
| 0.70 | 1.2545    | 1.5579                   | 0.41 | 1.40 | 0.98  | 0.479 | 0.57  | 0.86   | 2.49     |
| 0.75 | 1.2124    | 1.4593                   | 0.28 | 1.16 | 0.87  | 0.490 | 0.59  | 0.57   | 2.16     |
| 0.80 | 1.1699    | 1.3620                   | 0.18 | 0.92 | 0.73  | 0.470 | 0.56  | 0.35   | 1.86     |
| 0.85 | 1.1271    | 1.2668                   | 0.10 | 0.67 | 0.57  | 0.414 | 0.47  | 0.19   | 1.59     |
| 0.90 | 1.0844    | 1.1744                   | 0.04 | 0.44 | 0.39  | 0.317 | 0.35  | 0.08   | 1.36     |
| 0.95 | 1.0420    | 1.0853                   | 0.01 | 0.21 | 0.20  | 0.180 | 0.19  | 0.02   | 1.17     |
| 1.00 | 1.0000    | 1.0000                   | 0.00 | 0.00 | 0.00  | 0.000 | 0.00  | 0.00   | 1.00     |



Dans ce tableau, la vitesse  $v$ , ainsi que les constantes  $h$  et  $k^2$  se rapportent aux orbites circulaires.

Les deux dernières colonnes donnent respectivement la densité et la densité moyenne de matière contenue dans la sphère de rayon  $r$ .

Si on fait un graphique, en portant en abscisse les valeurs de  $k^2$  et en ordonnées les valeurs de  $h$ , on obtient une courbe qui part d'un point d'ordonnée négative de l'axe des  $h$  s'écarte de cette axe, traverse l'axe des abscisses puis après être passée par un point de rebroussement revient à l'origine.

Cette courbe délimite avec la portion négative de l'axe des  $h$  le domaine des valeurs admissibles de  $h$  et  $k^2$ .

En un point déterminé, c'est-à-dire pour une valeur donnée de  $r$ ,

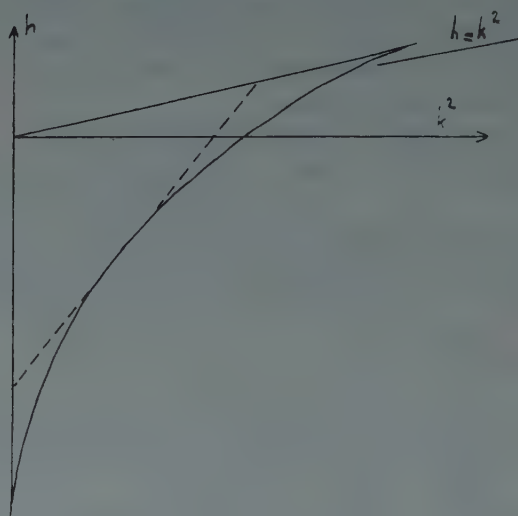


FIG. 1

l'orbite circulaire est représentée par le point de la courbe  $k^2, h$  donnée dans le tableau. En particulier la vitesse radiale  $R$  est nulle pour ces valeurs de  $h$  et  $k^2$ .

D'après l'équation (3) considérée pour une valeur nulle de  $R$  et en un point déterminé, c'est-à-dire pour des valeurs constantes de  $r$  et de  $U$ , les points où  $R$  s'annulent sont représentés dans le diagramme  $k^2, h$  par une droite. Le domaine des trajectoires qui passent en ce point  $r$  est représenté par la partie du diagramme qui est situé au dessus de cette droite. La courbe  $k^2, h$  des orbites circulaires est formée de l'enveloppe de toutes ces droites.

Un élément de volume de l'espace des vitesses pour le point  $r$  a pour expression

$$(22) \quad 2\pi \Pi d \Pi d R = \pi d \Pi^2 d R$$

Prenant comme variables  $k^2$  et  $h$  définis par les relations

$$(23) \quad \begin{aligned} h &= R^2 + \Pi^2 - U \\ k^2 &= r^2 \Pi^2 \end{aligned}$$

nous trouvons pour le jacobien de la transformation

$$(24) \quad \frac{d(h, k^2)}{d(R, \Pi^2)} = \begin{vmatrix} 2R & 1 \\ 0 & r^2 \end{vmatrix} = 2R r^2$$

nous avons donc

$$(25) \quad \pi d \Pi^2 d R = \frac{\pi}{2R r^2} d h d k^2$$

Si donc, nous supposons que l'espace des vitesses est occupé uniformément avec une densité un, nous obtiendrons la densité au point  $r$  en effectuant l'intégrale

$$(26) \quad \frac{\pi}{2 r^2} \iint \sqrt{h - \frac{k^2}{r^2} + U}$$

dans le domaine du diagramme des  $h k^2$  situé au dessus de la droite  $R = 0$  et limité par la courbe des orbites circulaires.

Nous pouvons effectuer immédiatement l'intégrale en  $h$  et nous obtenons

$$(27) \quad \frac{\pi}{r^2} \int \sqrt{h - \frac{k^2}{r^2} + U} d k^2$$

L'intégrale devant être calculée sur la courbe  $h = h(k^2)$  des orbites circulaires.

Si nous supposons que le domaine rempli uniformément n'est pas formé de toutes les orbites possibles, mais seulement de celles qui sont définies par la relation (4) alors nous devons calculer l'intégrale sur la ligne  $h = k^2$  et effectuer l'intégration depuis la valeur qui annule le radical, jusqu'à la valeur  $k^2 = 0$ .

Nous obtiendrons donc

$$\frac{2\pi}{3} \frac{U^{3/2}}{1 - r^2}$$

Cette valeur doit être doublée, parce que  $R$  peut prendre le signe plus et le signe moins. Nous retrouvons ainsi l'expression (6).

5. — Proposons-nous de trouver quelle modification se trouverait apportée aux densités, si l'espace des vitesses était rempli jusqu'à la vitesse de libération et non suivant (4). Cette modification des densités produira naturellement une modification de  $U$ ; mais pour l'instant nous ne tiendrons pas compte de cette modification.

Il faut pour cela calculer l'intégrale (27) sur la courbe  $hk^2$  depuis l'origine vers le point de rebroussement, jusqu'au point, différent d'après la valeur de  $r$ , pour lequel le radical s'annule.

Cette courbe peut s'obtenir d'après les valeurs calculées dans le tableau. Écrivant

$$(28) \quad h = k^2 + ak^4$$

nous trouvons que  $a$  varie depuis  $1/4$ , valeur limite pour  $k = 0$  jusque environ  $0,42$  près du point de rebroussement. Nous obtiendrons donc une estimation de l'intégrale en donnant à  $a$  une valeur constante quelque peu supérieure à  $0,25$ .

Il nous faut aussi calculer l'intégrale

$$(29) \quad \int_0^x \sqrt{ax^2 - bx + c} \quad dx$$

où

$$(30) \quad b = \frac{1}{r^2} - 1 \quad c = U$$

L'intégrale indéfinie est

$$\frac{2ax - b}{4a} \sqrt{ax^2 - bx + c} - \frac{b^2 - 4ac}{8a} \frac{1}{\sqrt{a}} \varphi$$

où

$$\cosh \varphi = \frac{b - 2ax}{\sqrt{b^2 - 4ac}}$$

L'intégrale définie est donc après quelques transformations

$$\frac{2}{3} \frac{c^{3/2}}{b} c \Phi$$

où

$$\Phi = \frac{3}{2} \frac{\cosh \varphi}{\sinh^2 \varphi} \left( \cosh \varphi - \frac{\varphi}{\sinh \varphi} \right)$$

et

$$\tanh \varphi = \frac{\sqrt{4ac}}{b} = \frac{U^{1/2}}{\frac{1}{r^2} - 1} \sqrt{4a}$$



On a naturellement  $\Phi = 1$  pour  $\varphi = 0$ .

Il est facile de dresser une table de la fonction  $\Phi(\varphi)$ .

On peut ensuite, pour chaque valeur de  $r$ , calculer  $\varphi$  à partir des valeurs correspondantes de  $U$ , et en déduire par la table précédente les valeurs de  $\Phi$ .

Nous avons fait ce calcul pour  $a = 0,25$ .

Nous avons trouvé les résultats suivants :

| $\varphi$ | $\Phi$ | $r$ | $\varphi$ | $\Phi$ |
|-----------|--------|-----|-----------|--------|
| 0,0       | 1,000  | 0,0 | 0,000     | 1,000  |
| 0,1       | 1,002  | 0,1 | 0,020     | 1,000  |
| 0,2       | 1,009  | 0,2 | 0,063     | 1,001  |
| 0,3       | 1,020  | 0,3 | 0,137     | 1,004  |
| 0,4       | 1,032  | 0,4 | 0,232     | 1,013  |
| 0,5       | 1,047  | 0,5 | 0,338     | 1,026  |
| 0,6       | 1,066  | 0,6 | 0,447     | 1,042  |
| 0,7       | 1,087  | 0,7 | 0,545     | 1,058  |
| 0,8       | 1,110  | 0,8 | 0,647     | 1,076  |
| 0,9       | 1,135  | 0,9 | 0,721     | 1,115  |
| 1,0       | 1,163  |     |           |        |

La dernière colonne donne donc la quantité par laquelle il faut multiplier la densité.

| $r$    | $\rho r^2$ | $\delta \rho r^2$ | $\delta_1 \rho r^2$ | $\delta_2 \rho r^2$ | $\delta_3 \rho r^2$ | $g$  | $U$  |
|--------|------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------|------|
| 0,00   | 0,0000     | 0,0000            | 0                   | 0                   | 0                   | 0    | 2,47 |
| 0,05   | 173        | 0                 | — 5                 | — 2                 | — 1                 | 0,37 | 2,45 |
| 0,10   | 674        | 0                 | — 20                | — 10                | — 5                 | 0,71 | 2,39 |
| 0,15   | 1449       | 0                 | — 44                | — 18                | — 10                | 1,04 | 2,31 |
| 0,20   | 2415       | 2                 | — 71                | — 32                | — 15                | 1,34 | 2,19 |
| 0,25   | 3472       | 7                 | — 98                | — 42                | — 20                | 1,59 | 2,04 |
| 0,30   | 4508       | 18                | — 118               | — 48                | — 21                | 1,78 | 1,87 |
| 0,35   | 5417       | 38                | — 125               | — 48                | — 19                | 1,91 | 1,69 |
| 0,40   | 6117       | 79                | — 184               | — 38                | — 15                | 1,99 | 1,49 |
| 0,45   | 6534       | 124               | — 73                | — 18                | — 8                 | 2,01 | 1,29 |
| 0,50   | 6634       | 172               | — 28                | — 4                 | 0                   | 1,97 | 1,09 |
| 0,55   | 6415       | 218               | 25                  | 18                  | 8                   | 1,88 | 0,90 |
| 0,60   | 5900       | 248               | 71                  | 34                  | 15                  | 1,74 | 0,72 |
| 0,65   | 5148       | 252               | 97                  | 40                  | 20                  | 1,55 | 0,55 |
| 0,70   | 4225       | 246               | 118                 | 48                  | 24                  | 1,37 | 0,40 |
| 0,75   | 3221       | 213               | 115                 | 44                  | 20                  | 1,14 | 0,28 |
| 0,80   | 2230       | 169               | 102                 | 38                  | 16                  | 0,91 | 0,18 |
| 0,85   | 1337       | 120               | 80                  | 22                  | 11                  | 0,67 | 0,10 |
| 0,90   | 625        | 72                | 35                  | 12                  | 5                   | 0,43 | 0,04 |
| 0,95   | 162        | 30                | 25                  | 4                   | 1                   | 0,21 | 0,01 |
| 1,00   | 0          | 0                 | 0                   | 0                   | 0                   | 0,00 | 0,00 |
| 6,6656 |            | 2007              |                     |                     |                     |      |      |

Pour chaque valeur de  $r$ , nous avons donné en face de  $\rho r^2$  la portion à ajouter. Les valeurs intermédiaires de  $\Phi$  ont été déterminées par interpolation graphique.

Comparant les sommes de ces deux colonnes, nous voyons que la masse additionnelle représente 3 pour cent de la masse totale.

Nous devons donc retrancher trois pour cent des anciennes masses de façon à ne pas modifier la masse totale. L'accroissement qui en résulte pour  $\rho r^2$  est donné sous la notation  $\delta_1 \rho r^2$ .

Lorsque l'accroissement de  $\rho$  est connu, on peut en déduire la variation qui en résulte pour  $g$  par la formule

$$(36) \quad \delta g = \frac{4}{r^2} \int r^2 \delta \rho \, dr$$

puis la variation de  $U$  par

$$(37) \quad \delta U = 2 \int \delta g \, dr$$

Comme le facteur principal dans  $\rho$  varie comme  $U^{3/2}$  on a

$$(38) \quad \frac{\delta \rho}{\rho} = \frac{3}{2} \frac{\delta U}{U}$$

Il en résulte une nouvelle variation de  $\rho$  que nous devons modifier comme la première, de manière à ce que la masse totale ne varie pas.

Nous avons désigné ce résultat par  $\delta_2 \rho r^2$ .

Opérant de même à partir de cette modification des masses nous trouvons une troisième variation  $\delta_3 \rho r^2$ .

On voit que ce procédé d'itération converge assez rapidement pour qu'il soit possible d'estimer la somme de la série dont les premiers termes ont été calculés.

On a ainsi pu calculer les valeurs finales de  $g$  et de  $U$  qu'il convient de comparer avec celles obtenues précédemment.

Le résultat que nous avons obtenu se rapporte à une limitation de l'espace des vitesses fixée par l'équation (8) avec  $a = 1/4$ . Nous avons fait une correction par défaut, il y aurait encore une petite correction à faire dans le même sens pour obtenir l'espace des vitesses le plus grand possible.

Dans ce cas les orbites limites sont des orbites asymptotiques aux orbites circulaires instables représentées par la branche de la courbe  $h, k^2$  depuis l'origine jusqu'au point de rebroussement.

LA RÉPARTITION MACROSCOPIQUE  
DES NÉBULEUSES EXTRA-GALACTIQUES

par P. DRUMAUX

D'après une publication <sup>(1)</sup> de l'astronome Hubble les observations faites au Mont Wilson sur la répartition macroscopique des nébuleuses extra-galactiques n'ont pas confirmé la théorie de l'expansion de l'Univers.

Nous nous proposons de rechercher la loi de cette répartition en la déduisant de l'étude que nous avons faite précédemment sur la vitesse radiale des nébuleuses <sup>(2)</sup>.

Rappelons que cette étude avait conduit aux conclusions suivantes :

1<sup>o</sup>) La récession des nébuleuses ne résulte pas d'une expansion de l'Univers mais provient d'un effet de chute libre de la voie lactée.

2<sup>o</sup>) La vitesse des nébuleuses n'est pas simplement radiale mais aussi transversale et la composante transversale est de même ordre de grandeur que la composante radiale. La composante transversale passe inaperçue parce que l'effet Doppler transversal est beaucoup plus petit que l'effet Doppler longitudinal.

3<sup>o</sup>) La vitesse radiale est proportionnelle à la distance conformément à la loi de Hubble. Cette proportionnalité n'est toutefois pas rigoureuse mais n'est vraie qu'en première approximation.

4<sup>o</sup>) Le mouvement des nébuleuses n'est pas indéfiniment un mouvement de récession. Il est physiquement possible qu'à la récession succède un rapprochement.

5<sup>o</sup>) La vitesse des nébuleuses ne peut jamais atteindre celle de la lumière.

6<sup>o</sup>) L'ensemble des nébuleuses peuplant la région explorée par le télescope fait partie d'un système plus étendu que nous appellerons le système nébulaire et le champ gravifique régnant dans le domaine exploré appartient à un champ plus vaste que nous nommerons champ cosmique, étant toutefois bien entendu que nous nous gardons de l'identifier avec un champ qui régnerait dans tout l'Univers.

---

<sup>(1)</sup> The problem of the expanding Universe by Edwin Hubble — *Science in Progress*. Third Series. p. 22. — New Haven. Yale University Press. December 1942.

<sup>(2)</sup> La vitesse radiale des nébuleuses extra-galactiques. — *Ann. de la Soc. scientifique de Bruxelles*, t. LVJ, série B, 1936, p. 327.

La vitesse radiale des nébuleuses extra-galactiques. *Ciel et Terre*. (Bull. de la Soc. belge d'Astronomie.). t. LVII, n° 4, avril 1941.

Ce champ cosmique même s'il est extrêmement faible s'étend sur des distances immenses et donne ainsi lieu à d'importantes différences de potentiel gravifique. La chute libre du système nébulaire dans le champ cosmique se prolonge pendant des durées et sur des parcours dont la grandeur est à l'échelle de l'étendue de ce champ d'où résulte de grandes vitesses pour le système nébulaire et pour les nébuleuses qui en font partie. Comme nous observons celles-ci à partir de la voie lactée, laquelle est elle-même emportée dans le mouvement de chute du système, nous ne constatons que des différences relatives dans ces vitesses.

Ces différences croissent avec l'éloignement des nébuleuses par rapport à la voie lactée et sont proportionnelles à la distance pour autant que celle-ci soit relativement petite, ce qui à l'échelle envisagée ici représente des distances de l'ordre de cent millions d'années-lumière.

En ce qui concerne le calcul de la vitesse radiale rappelons que l'on substitue à l'espace-temps réel un espace-temps osculateur ayant un contact du 3<sup>e</sup> ordre. Un tel espace-temps osculateur comporte dans le cas le plus général d'un  $ds^2$  complet

$$ds^2 = g_{\mu\nu} dx_\mu dx_\nu$$

238 paramètres indéterminés.

La loi tensorielle générale de la gravitation d'Einstein donne alors, en s'abstenant de toute hypothèse, une vitesse radiale qui en première approximation est proportionnelle à la distance. Elle ne dépend que de 9 des 238 paramètres et ces 9 paramètres peuvent être finalement ramenés à 3 coefficients.

Ces simplifications sont principalement dues à la chute libre de la voie lactée. Les 9 paramètres susdits qui subsistent dans la loi de la vitesse radiale ne dépendent que des termes du 3<sup>e</sup> ordre dans l'expression de l'espace-temps osculateur.

Ayant ainsi rappelé le résultat de notre étude concernant la vitesse des nébuleuses, passons maintenant au problème de leur répartition macroscopique.

Le calcul se fera par la même voie que pour la vitesse radiale.

Nous partons du  $ds^2$  le plus général :

$$ds^2 = g_{\mu\nu} dx_\mu dx_\nu \quad (1)$$

où tous les  $g_{\mu\nu}$  sont fonctions de toutes les coordonnées et où  $x_1, x_2, x_3$  sont des coordonnées spatiales trirectangulaires à l'origine et  $x_4$  la coordonnée de temps.



Sans restreindre la généralité on peut par séparation des coordonnées d'espace et de temps annuler les fonctions  $g_{14}$ ,  $g_{24}$  et  $g_{34}$ . Il suffit pour cela que les axes des coordonnées spatiales n'aient pas de mouvement de rotation et que la coordonnée de temps corresponde à des horloges de référence supposées solidaires de ces axes.

Les fonctions  $g_{\mu\nu}$  s'écartant peu des valeurs euclidiennes dans la région cosmique explorée et l'espace-temps étant envisagé du point de vue macroscopique les  $g_{\mu\nu}$  peuvent, en se limitant à cette région, être développés en série :

$$g_{\mu\nu} = E + A_{\alpha}^{\mu\nu} x_{\alpha} + \frac{1}{2} B_{\alpha\beta}^{\mu\nu} x_{\alpha} x_{\beta} + \frac{1}{6} C_{\alpha\beta\gamma}^{\mu\nu} x_{\alpha} x_{\beta} x_{\gamma} + \dots \quad (2)$$

où  $A_{\alpha}^{\mu\nu}$ ,  $B_{\alpha\beta}^{\mu\nu}$ ,  $C_{\alpha\beta\gamma}^{\mu\nu}$  sont des constantes pour lesquelles l'ordre des indices inférieurs et celui des indices supérieurs est indifférent et où  $E$  désigne les valeurs euclidiennes  $\mp 1$  ou  $0$ .

Si on néglige les termes à partir du 4<sup>e</sup> degré les 7 fonctions (2) représentent l'espace-temps osculateur avec contact du 3<sup>e</sup> ordre à l'origine des coordonnées comportant  $7 \times 4$  constantes  $A$ ,  $7 \times 10$  constantes  $B$  et  $7 \times 20$  constantes  $C$ , soit au total 238 paramètres laissés indéterminés.

En plaçant l'origine sur la voie lactée la chute libre de celle-ci entraîne les conditions :

$$A_{\alpha}^{\mu\nu} = 0 \quad B_{\alpha 4}^{\mu\nu} = 0 \quad C_{\alpha 4 4}^{\mu\nu} = 0 \quad (3)$$

En effet, en vertu du principe d'équivalence, la chute libre annule le champ gravifique et, par conséquent les dérivées premières des  $g_{\mu\nu}$  à l'origine des coordonnées spatiales  $x_1, x_2, x_3$  quelle que soit la valeur de la coordonnée de temps  $x_4$ .

Or :

$$\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x_{\sigma}} = A_{\sigma}^{\mu\nu} + B_{\sigma\beta}^{\mu\nu} x_{\beta} + \frac{1}{2} C_{\sigma\beta\gamma}^{\mu\nu} x_{\beta} x_{\gamma} \quad (4)$$

En faisant  $x_1 = 0, x_2 = 0, x_3 = 0$  on doit avoir quel que soit  $x_4$  :

$$0 = A_{\sigma}^{\mu\nu} + B_{\sigma 4}^{\mu\nu} x_4 + \frac{1}{2} C_{\sigma 4 4}^{\mu\nu} x_4^2$$

ce qui exige les conditions (3).

La loi de répartition des nébuleuses peut alors être obtenue au moyen des équations tensorielles générales de la gravitation d'Einstein à condition de ne les altérer par aucune hypothèse ni de les

amputer d'aucun de leurs termes. Avec les notations usuelles ces équations sont :

$$R_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} R + \lambda g_{\mu\nu} = -\kappa T_{\mu\nu} \quad (5)$$

où 
$$T^{\mu\nu} = \rho_0 \frac{dx_\mu}{ds} \frac{dx_\nu}{ds}$$

$\rho_0$  désignant la densité propre (densité au repos) de la matière et correspondant à la répartition macroscopique des nébuleuses extragalactiques.

Pour  $\mu = 4$  et  $\nu = 4$  l'équation (5) devient :

$$R_{44} - \frac{1}{2} g_{44} R + \lambda g_{44} = -\kappa T_{44} \quad (6)$$

d'où nous déduirons la loi de répartition en question.

A cause de la longueur des calculs nous nous bornerons à les résumer. On a :

$$R_{\mu\nu} = -\frac{\delta}{\delta x_\alpha} \left\{ \begin{matrix} \mu\nu \\ \alpha \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} \mu\alpha \\ \beta \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \nu\beta \\ \alpha \end{matrix} \right\} + \frac{\delta}{\delta x_\mu} \left\{ \begin{matrix} \nu\alpha \\ \alpha \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} \mu\nu \\ \alpha \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \alpha\beta \\ \beta \end{matrix} \right\} \quad (7)$$

On peut montrer qu'endéans les limites de distance et de durée à envisager dans ce problème et grâce aux conditions (3) de chute libre de la voie lactée, les produits des dérivées premières des  $g_{\mu\nu}$  entrant dans cette expression de  $R_{\mu\nu}$  sont en première approximation négligeables vis-à-vis des dérivées secondes. De là résulte que  $R_{\mu\nu}$  se réduit à :

$$R_{\mu\nu} = -\frac{1}{2} g^{\alpha\beta} \left( \frac{\partial^2 g_{\mu\beta}}{\partial x_\nu \partial x_\alpha} + \frac{\partial^2 g_{\nu\beta}}{\partial x_\mu \partial x_\alpha} - \frac{\partial^2 g_{\mu\nu}}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} - \frac{\partial^2 g_{\alpha\beta}}{\partial x_\mu \partial x_\nu} \right) \quad (8)$$

Pour le calcul de  $R_{44}$  tenons compte de ce que  $\frac{\partial^2 g_{\mu\nu}}{\partial x_4^2} = 0$  car l'équation (4) donne :

$$\frac{\partial^2 g_{\mu\nu}}{\partial x_\sigma \partial x_\tau} = B_{\sigma\tau}^{\mu\nu} + C_{\sigma\tau\alpha}^{\mu\nu} x_\alpha \quad (9)$$

et pour  $\sigma = 4$ ,  $\tau = 4$  le second membre est nul en vertu des conditions (3). D'autre part  $g_{14} = g_{24} = g_{34} = 0$  ce qui entraîne  $g^{14} = g^{24} = g^{34} = 0$ . On aura dès lors :

$$2R_{44} = g^{11} \frac{\partial^2 g_{44}}{\partial x_1^2} + g^{22} \frac{\partial^2 g_{44}}{\partial x_2^2} + g^{33} \frac{\partial^2 g_{44}}{\partial x_3^2} + 2 \left( g^{12} \frac{\partial^2 g_{44}}{\partial x_1 \partial x_2} + g^{23} \frac{\partial^2 g_{44}}{\partial x_2 \partial x_3} + g^{31} \frac{\partial^2 g_{44}}{\partial x_3 \partial x_1} \right) \quad (10)$$

Comme  $g^{12}$ ,  $g^{23}$  et  $g^{31}$  sont petits vis-à-vis de l'unité tandis que  $g^{11}$ ,  $g^{22}$  et  $g^{33}$  sont voisins de  $-1$ , on aura en première approximation :

$$R_{44} = -\frac{1}{2} \left( \frac{\delta^2 g_{44}}{\delta x_1^2} + \frac{\delta^2 g_{44}}{\delta x_2^2} + \frac{\delta^2 g_{44}}{\delta x_3^2} \right) \quad (11)$$

ou, en vertu de (9) :

$$R_{44} = -\frac{1}{2} \left[ \left( B_{11}^{44} + B_{22}^{44} + B_{33}^{44} \right) + \left( C_{11\alpha}^{44} + C_{22\alpha}^{44} + C_{33\alpha}^{44} \right) x_\alpha \right] \quad (12)$$

( $\alpha = 1, 2, 3, 4$ )

D'autre part l'invariant  $R$  de la courbure entrant dans (6) est donné par :

$$R = \kappa \rho_0 + 4\lambda \quad (13)$$

Enfin :

$$T_{44} = g_{4\alpha} g_{4\beta} T^{\alpha\beta} = (g_{44})^2 T^{44}$$

Or  $T^{44} = \rho_0 \frac{dx_4^2}{ds^2}$  et l'invariance du  $ds^2$  donne en désignant par  $v$  la mesure physique de la vitesse :

$$ds^2 = \left( 1 - \frac{v^2}{c^2} \right) g_{44} dx_4^2$$

D'où

$$T_{44} = g_{44} \frac{1}{1 - \frac{v^2}{c^2}} \rho_0 \quad (14)$$

En remplaçant (12), (13) et (14) dans (6) il vient :

$$2g_{44} \left[ \left( B_{11}^{44} + B_{22}^{44} + B_{33}^{44} \right) + \left( C_{11\alpha}^{44} + C_{22\alpha}^{44} + C_{33\alpha}^{44} \right) x_\alpha \right] + \lambda =$$

$$\kappa \left( \frac{1}{1 - \frac{v^2}{c^2}} - \frac{1}{2} \right) \rho_0 \quad (15)$$

En première approximation  $g_{44}$  diffère peu de  $+1$ ,  $\frac{v^2}{c^2}$  est petit vis-à-vis de 1 et  $\lambda$  qui correspond à la courbure aux limites du système étudié <sup>(1)</sup> peut être négligé. On obtient dès lors :

$$\rho_0 = \frac{1}{\kappa} \left( B_{11}^{44} + B_{22}^{44} + B_{33}^{44} \right) + \frac{1}{\kappa} \left( C_{11\alpha}^{44} + C_{22\alpha}^{44} + C_{33\alpha}^{44} \right) x_\alpha$$

<sup>(1)</sup> Sur la signification mathématique et physique de la constante cosmologique. — *Ann. de la Soc. scientifique de Bruxelles.* t. LX, (1940), série I, p. 80.

En désignant enfin par  $(\rho_0)_0$  la valeur de la densité propre  $\rho_0$  aux environs de la voie lactée ( $x_1 = x_2 = x_3 = 0$ ) et à l'époque actuelle ( $x_4 = 0$ ) on aura la loi cherchée :

$$\rho_0 = \left( \rho_0 \right)_0 + \frac{1}{\kappa} \left( C_{11\alpha}^{44} + C_{22\alpha}^{44} + C_{33\alpha}^{44} \right) x_\alpha \quad (16)$$

( $\alpha = 1, 2, 3, 4$ )

La densité macroscopique de répartition des nébuleuses suit donc en première approximation et endéans des valeurs limitées de la distance et du temps une loi linéaire. Celle-ci ne dépend que de 12 des 238 paramètres de l'espace-temps osculateur lesquels ne se rapportent qu'au potentiel  $g_{44}$ . Posons :

$$C_{11\alpha}^{44} + C_{22\alpha}^{44} + C_{33\alpha}^{44} \equiv C_\alpha \quad (17)$$

et désignons par  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$  les angles que le rayon vecteur  $OP = r$  mené de l'origine  $O$  des coordonnées spatiales vers un point  $P$  de coordonnées  $x_1, x_2, x_3$  fait avec les axes. On aura pour l'époque actuelle ( $x_4 = 0$ ) :

$$\rho_0 = \left( \rho_0 \right)_0 + \frac{1}{\kappa} \left( C_1 \cos\theta_1 + C_2 \cos\theta_2 + C_3 \cos\theta_3 \right) r \quad (18)$$

et pour les époques  $t = -\frac{r}{c}$  où la lumière qui nous parvient maintenant a quitté les nébuleuses :

$$\left( \rho_0 \right)_{t = -\frac{r}{c}} = \left( \rho_0 \right)_0 + \frac{1}{\kappa} \left( C_1 \cos\theta_1 - C_2 \cos\theta_2 + C_3 \cos\theta_3 - C_4 \right) r \quad (19)$$

Ces relations ne sont évidemment qu'approchées. Pour plus de précision il faudrait partir d'un espace-temps osculateur du 4<sup>e</sup> ordre lequel donnerait une loi de répartition quadratique et la nouvelle expression (16) contiendrait, en outre des quatre termes du 1<sup>er</sup> ordre, 10 termes du 2<sup>e</sup> ordre.

On voit que la densité de répartition varie avec la distance ainsi qu'il résulte des observations astronomiques effectuées au Mont Wilson.

Dans ce problème il n'est pas nécessaire de recourir à des hypothèses. Les faits établis et les principes connus sont suffisants.

Il est en effet hors de doute que les astronomes ont mesuré des distances de l'ordre de centaines de millions d'années-lumière. Or



d'après les équations tensorielles de la gravitation toutes les distances physiques sont gravitationnelles et impliquent l'existence de masses proportionnelles à ces distances à un taux connu, invariable et très élevé (1).

D'autre part l'ensemble des nébuleuses de la région cosmique explorée ne constitue pas un système dont la frontière est délimitée par la Nature mais bien d'une manière artificielle par la portée du télescope. Cet ensemble fait donc partie, comme nous l'avons déjà dit plus haut, d'un système nébulaire plus vaste à délimitation naturelle inconnue. Dès lors en vertu de l'inéluctable caractère gravitationnel des distances physiques il doit exister en dehors de ce système nébulaire des masses lointaines énormes sous une forme également inconnue.

Mais de nouveau d'après les équations de la gravitation, toute masse quelle que soit sa nature, engendre un champ gravifique. Le système nébulaire est donc plongé dans un champ que nous avons dénommé cosmique sans toutefois pour cela l'assimiler en rien à un champ régnant dans tout l'Univers. Si faible qu'il puisse être, ce champ cosmique n'est pas négligeable dans ses effets car il couvre des étendues à grande échelle. Comme nous l'avons fait remarquer précédemment (2) le calcul du champ créé uniquement par l'ensemble des nébuleuses de la région explorée montre que ce champ est déjà capable d'engendrer des vitesses de l'ordre de dizaines de milliers de kilomètres par seconde. Le champ que nous appelons cosmique étant à une plus grande échelle est donc à son tour capable d'imprimer au système nébulaire des vitesses d'un ordre plus élevé mais qui, de toute façon, resteront inférieures à la vitesse de la lumière.

La chute libre de la voie lactée n'est donc pas hypothétique et n'est pas à négliger dans ce problème car elle peut être évaluée à au moins 100 000 km/sec. Elle passe évidemment inaperçue sauf dans les effets relatifs par rapport aux autres nébuleuses qui ont des vitesses du même ordre sur des trajectoires analogues à celle de la voie lactée.

On conçoit que la répartition des nébuleuses à notre époque dépend de l'histoire antérieure du système nébulaire et que ce problème ne peut être abordé que par approximations successives.

---

(1) P. DRUMAUX. Sur la relation universelle entre la distance et la masse. *Ann. de la Soc. scientifique de Bruxelles*. Tome LX, (1940), série I, p. 73.

(2) La vitesse radiale des nébuleuses extra-galactiques. — *Ciel et Terre* (Bull. de la Soc. belge d'Astronomie.) Tome LVII, n° 4, avril 1941, p. 159.

ETUDE EN SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE DES BROMURES  
ET IODURES DE MÉTHYLE LÉGERS ET DEUTÉRO-SUBSTITUÉS

Note de CH. COURTOY,  
présentée par M. M. DE HEMPTINNE.

---

On connaît tout l'intérêt des études spectroscopiques portant sur des séries de molécules dites « isotopiques », où les atomes d'hydrogène ont été successivement remplacés par du Deutérium. Dans le but de profiter des avantages de cette méthode, M. Doehaerd a fait, sous la direction de M. le Professeur de Hemptinne, une étude expérimentale et théorique sur les spectres Raman des chlorures, bromures et iodures de méthyle ainsi que de l'alcool méthylique. <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup> <sup>(3)</sup> <sup>(4)</sup> <sup>(5)</sup>.

L'accord entre les fréquences théoriques et les fréquences expérimentales est excellent, à condition d'introduire un terme de couplage dans la fonction potentielle.

Cependant certaines raies manquaient de netteté dans les spectres Raman et d'autres étaient complètement absentes. Dans le cas des bromures et des iodures, qui nous intéressent directement ici, font défaut 12 des 36 vibrations pour les 4 molécules partiellement deutérées, de même que la raie de déformation C-Br de  $\text{CD}_3\text{Br}$ . La raie correspondante de  $\text{CH}_3\text{Br}$  et  $\text{CH}_3\text{I}$  manque chez Doehaerd, mais existe très faiblement dans le spectre de Wagner. Pour  $\text{CD}_3\text{I}$  la raie est très faible et diffuse dans le spectre de Doehaerd. Les raies dégénérées de déformation C-H sont aussi très faibles.

Le calcul des rapports isotopiques n'avait pu être fait dans le cas des fréquences dégénérées des bromures par suite du manque d'une fréquence fondamentale de  $\text{CD}_3\text{Br}$ . Les autres rapports isotopiques apportaient une bonne confirmation, sauf dans le cas des fréquences dégénérées des iodures. Le rapport théorique y est en effet plus faible que le rapport expérimental des fréquences Raman, ce qui est anormal.

Il était intéressant de compléter les lacunes de ces résultats, et de chercher confirmation pour les raies moins nettes. On désirait aussi mettre en évidence un certain nombre d'harmoniques qui permettraient de se rendre compte de l'anharmonicité de la molécule. C'est dans ce but, que, à notre tour, sous la direction de M. le Professeur M. de Hemptinne, nous avons entrepris la recherche des spectres infra-rouges de cette même série de composés chimiques. Ces produits ont été synthétisés par M. Beersmans au laboratoire de M. le Profes-

seur Jungers, et nous tenons à les remercier publiquement ici. Cette note apporte une première série de résultats concernant les bromures et les iodures. Ces produits, cependant, ne sont pas tous parfaitement purs. Les bromures contiennent peut-être une légère quantité d'éther méthylique, léger ou deutéré. Cet inconvénient n'est pas très grave car nous avons pu repérer quelles étaient les bandes parasites, par comparaison avec d'autres échantillons moins purs. Les iodures paraissent exempts d'impuretés.

Le spectromètre enregistreur nous est prêté par le Fonds National de la Recherche Scientifique. C'est un spectromètre à un prisme du type Wadsworth de la marque Kipp en Zonen de Delft. Il est pourvu de prismes de NaCl et de quartz. La dispersion et le pouvoir séparateur sont donc inférieurs à ceux d'un réseau, mais peuvent suffire pour le premier but de nos recherches. Cependant par suite de la faible dispersion du prisme de sel dans la région de 4 à 8 microns, soit de  $2500$  à  $1250\text{ cm}^{-1}$ , nos résultats y seront moins bons. Le prisme de sel nous permet d'atteindre  $630\text{ cm}^{-1}$ .

La pile thermoélectrique transmet le courant électrique à un galvanomètre très sensible. C'est un Zernike Zc A 15 de la marque Kipp en Zonen. La distance du galvanomètre au tambour enregistreur est de 6,5 m.

Les bromures de méthyle sont gazeux à la température du laboratoire, et les iodures ont une tension de vapeur appréciable. Il nous fut donc possible d'étudier tous ces produits sous forme vapeur, tandis que les spectres Raman avaient été pris sur les liquides. Pour les halogénures de méthyle cette différence n'amène pas de grands écarts. La cuve est un tube de pyrex de 50 cm de long et de 4 cm de diamètre. Elle est fermée aux extrémités par des fenêtres en NaCl coupées dans un cristal synthétique puis polies. Ces dernières donnent pleine satisfaction.

Quand l'appareil est réglé dans les conditions choisies, on enregistre successivement les courbes d'intensité avec la cuve vide, puis avec la cuve remplie de vapeur à la pression nécessaire. Le rapport entre les ordonnées, exécuté suivant une méthode analogue à celle proposée à A. H. Avery <sup>(6)</sup> fournit les courbes de transmission. Ce sont les courbes qu'on peut voir plus loin telles qu'elles apparaissent après les vérifications et corrections nécessaires.

Pour les bandes bien marquées, la précision des mesures avec le prisme de sel est de l'ordre de grandeur du  $\text{cm}^{-1}$  en dessous de  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Pour les plus grandes fréquences la marge d'erreur augmente. Elle passe à  $5\text{ cm}^{-1}$  pour 1500, à 10 pour 2000 et arrive

à 20 pour  $2500\text{ cm}^{-1}$ . Plus haut encore, on peut utiliser le prisme de quartz. La précision est de quelques  $\text{cm}^{-1}$  en dessous de  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Puis elle devient rapidement moins bonne : 9 à 4000, 15 à 5000; 30 à 6500 et même  $75\text{ cm}^{-1}$  à  $10.000\text{ cm}^{-1}$ .

#### RÉSULTATS DES TRAVAUX ANTÉRIEURS SUR LES SPECTRES INFRA-ROUGES.

Les spectres d'absorption infra-rouge de  $\text{CH}_3\text{Br}$  et  $\text{CH}_3\text{I}$  ont été parmi les premiers étudiés mais n'ont été connus que progressivement. Aucun des travaux n'embrasse tout le domaine infra-rouge, et pour reconstituer l'ensemble des spectres nous devons consulter les recherches de plusieurs expérimentateurs. Nous signalerons les suivants exécutés, sauf indication contraire, avec un réseau.

Une étude sur  $\text{CH}_3\text{I}$  liquide a été publiée en 1928 pour la région de 1 à  $2,5\text{ }\mu$  par Easley Fenner et Spence <sup>(7)</sup>. Ce travail comprend les courbes d'absorption et l'indication de la position de 26 bandes.

La même année a vu paraître les résultats des recherches effectuées dans la région de 3 à  $15\text{ }\mu$  par Bennet et Meyer <sup>(8)</sup> sur les vapeurs des 4 halogénures de méthyle. Ils signalent 4 bandes // et 3  $\perp$  (dans le cas des bromures et des iodures, l'attribution d'une des bandes au type // me paraît douteuse). Ce travail a servi de base dans la suite.

En 1932 Moorhead <sup>(9)</sup> étudie l'absorption des vapeurs de  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$  et  $\text{CH}_3\text{I}$  dans la région de  $1,5$  à  $3\text{ }\mu$ . Il y trouve 3 bandes de type // et 3 de type  $\perp$ .

Barker et Plyler étudient en 1935 la bande fondamentale de plus basse fréquence pour  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$  et  $\text{CH}_3\text{I}$ . Dans le cas du chlorure, les raies de rotation sont séparées, mais il y a superposition des bandes pour  $\text{Cl}^{35}$  et  $\text{Cl}^{37}$ , trouvées à  $6\text{ cm}^{-1}$  d'intervalle. Dans le cas du bromure, on sépare aussi les bandes correspondant aux isotopes 79 et 81. Pour le bromure et l'iodure ils ne trouvent que l'enveloppe du spectre sans pouvoir séparer les raies de rotation.

En 1936, H. Verleger <sup>(11)</sup> trouve une double bande  $\perp$  dans la région de  $9000\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$  et  $\text{CH}_3\text{I}$ .

Thompson étudie aussi en 1939 les 4 halogénures de méthyle vapeurs <sup>(12)</sup> dans la région de l'infra-rouge photographique ( $0,8$  à  $1,2\text{ }\mu$ ).

Enfin en 1942 un dernier travail sur les halogénures légers fut exécuté par Lagemann et H. H. Nielsen <sup>(13)</sup> pour  $\text{CH}_3\text{I}$ . Ils étudient 5 bandes dans la région de 3 à  $12\text{ }\mu$ .

Notre travail fut exécuté quand nous étions encore dans l'ignorance



de ce qui s'était réalisé pendant les années de guerre dans le reste du monde. A cette époque les spectres infra-rouges des halogénures légers étaient bien connus, mais on ignorait tout des spectres infra-rouges des composés deutérés. Par après nous avons appris que H. D. Noether <sup>(14)</sup> avait publié en 1942 une étude sur le spectre de  $\text{CD}_3\text{Br}$  obtenu au moyen d'un appareil analogue au nôtre, mais avec des prismes de  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{NaCl}$  et  $\text{KBr}$ . Cependant il possédait trop peu de bromure pour pouvoir le distiller, et le spectre n'est pur que pour les plus basses fréquences. Notre travail complétant celui-ci reste donc utile pour tout ce qui concerne les bromures et les iodures deutérés.

TABLEAU GÉNÉRAL DES RÉSULTATS ANTÉRIEURS POUR LES SPECTRES  
INFRA-ROUGES

| $\text{CH}_3\text{I}$ vap. | $\text{CH}_3\text{Br}$ vap. | $\text{CH}_3\text{I}$ vap.<br>(suite) | $\text{CH}_3\text{Br}$ vap.<br>(suite) | $\text{CD}_3\text{Br}$ |
|----------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|--|------------------------|
| 11350 (12)                 |                             |                                       |  | 3350 (14)              |
| 11334 »                    | 11307 (12)                  | 3074,2? $\perp$ (8)                   |  |                        |
| 10050 »                    | 10100 »                     | 3061,4 $\perp$ (13)                   | 3061,5 $\perp$ (8)                     |                        |
| 9615 »                     | 9615 »                      | 2975-// »                             | 2984, // »                             |                        |
| 9075 »                     | 9125 »                      |                                       | 2961 $\perp$ // »                      |                        |
| 9037 $\perp$ (11)          | 9037 $\perp$ (11)           | 2872 $\perp$ // (8)                   | 2873 $\perp$ // »                      |                        |
| 9019 $\perp$ (11)          | 8970 $\perp$ »              | 2851 $\perp$ // (8)                   | 2850 $\perp$ // »                      |                        |
| 8890 (12)                  | 8880 (12)                   |                                       |  | 2294 »                 |
| 8770 »                     |                             |                                       |  | 2154, »                |
|                            |                             |                                       |  | 2089 $\perp$ »         |
| 8695 »                     | 8680 »                      | 1440,0 $\perp$ (13)                   | 1450,5 $\perp$ »                       |                        |
| 6806 (9)                   | 6876 (9)                    |                                       | 1378                                   |                        |
|                            |                             |                                       | 1305,5 $\perp$ // »                    |                        |
|                            |                             |                                       | 1293                                   |                        |
| 6067 $\perp$ // »          | 6062 $\perp$ // »           | 1251,8 // »                           |  |                        |
| 6046 $\perp$ // »          | 6036 $\perp$ // »           |                                       |  | 1200?                  |
| 5882 // »                  | 5893 // »                   |                                       |  | 1053 »                 |
|                            |                             |                                       |  | 999                    |
| 4500 $\perp$ »             | 4450 $\perp$ »              |                                       |  | 987 $\perp$ »          |
| 4300 $\perp$               | 4325 $\perp$                |                                       | 956,9 $\perp$ »                        | 978 $\perp$ »          |
|                            |                             | 881,6 $\perp$ »                       |  | 717 »                  |
| 3949 $\perp$ // »          | 4017 $\perp$ // »           |                                       | 610 // (10)                            | 588 $\perp$ »          |
| 3925 $\perp$ // »          | 3993 $\perp$ // »           |                                       |  | 577 $\perp$ »          |
|                            |                             | 532,9 // »                            |  | 563 $\perp$ »          |

DONNÉES FOURNIES POUR LES SPECTRES RAMAN.

Des travaux analogues tendent à obtenir les spectres Raman des

dérivés monohalogénés du Méthane. Mais ici tous les corps ont été étudiés sous forme liquide. Kohlrausch groupe les résultats connus en 1931 <sup>(15)</sup>. Dans la suite Cabannes et Rousset en 1933 <sup>(16)</sup>, Wagner en 1938 <sup>(17)</sup>, puis Doehaerd et de Hemptinne en 1943 <sup>(1)</sup> <sup>(5)</sup> reprennent ces mesures. Voici un tableau de ces résultats.

| CH <sub>3</sub> Br |      |      | CD <sub>3</sub> Br | CH <sub>3</sub> I |      |      | CD <sub>3</sub> I |
|--------------------|------|------|--------------------|-------------------|------|------|-------------------|
| Wagner Doehaerd    |      |      | Doehaerd           | Wagner Doehaerd   |      |      | Doehaerd          |
| 595                | 595  | 596  | 563                | 523               | 524  | 523  | 493               |
| 942                | 942  |      | 980                |                   |      |      | 644               |
|                    |      |      | 1048               | 697               | 701  |      | 753               |
| 1297               | 1295 | 1299 |                    | 790               |      |      |                   |
| 1428               | 1432 | 1434 |                    | 891               | 890  |      | 938               |
|                    |      |      | 1945               |                   |      |      | 981               |
|                    |      |      | 2075               |                   |      |      | 1007              |
|                    |      |      | 2145               | 1028              |      |      | 1046              |
|                    |      |      |                    |                   |      |      | 1160              |
|                    |      |      | 2186               | 1241              | 1241 | 1241 |                   |
|                    |      |      | 2289               | 1425              | 1410 | 1428 |                   |
|                    |      |      |                    | 1756              |      | 1760 | 2062              |
| 2833               | 2838 | 2841 |                    |                   |      |      | 2135              |
| 2955               | 2955 | 2957 |                    |                   |      |      | 2176              |
| 3046               | 3049 | 3048 |                    |                   |      |      | 2285              |
|                    |      |      |                    | 2843              | 2838 |      |                   |
|                    |      |      |                    | 2948              | 2948 | 2948 |                   |
|                    |      |      |                    | 3049              | 3050 |      |                   |

En ce qui concerne les composés mixtes (partiellement deutérés) on ne peut donner les bandes expérimentales de chacun d'eux séparément. En effet, ils n'ont pas été obtenus à l'état pur, et les bandes trouvées sont donc dues à un mélange. p. ex. de CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>2</sub>DCI, CHD<sub>2</sub>Cl et CD<sub>3</sub>Cl. Nous verrons plus loin comment elles ont été réparties.

En tenant compte des propriétés des différentes bandes et des analogies entre corps semblables, il fut possible d'attribuer aux vibrations fondamentales les bandes correspondantes, dans le cas des composés à axe ternaire (CH<sub>3</sub>Br, CH<sub>3</sub>I, CD<sub>3</sub>Br et CD<sub>3</sub>I)

On pouvait dès lors passer à l'étude des fonctions potentielles qui seules sont susceptibles de résoudre pleinement le problème.

Rosenthal et Voge ont fait un premier essai en 1936 <sup>(18)</sup>. Wagner en 1938 joint à son étude expérimentale <sup>(17)</sup> un travail théorique pour l'interprétation de ce type de molécule à axe ternaire. Il utilise le modèle à force de valence et de déformation, mais sans couplage. Slawski et Dennison <sup>(19)</sup> en 1939, puis Linnet <sup>(20)</sup> en 1940, adoptent

le même modèle que Wagner mais introduisent un terme de couplage. M. de Hemptinne et Th. Dochaerd <sup>(1)</sup> et <sup>(5)</sup> ont obtenu les fréquences Raman des produits deutérés liquides. Ils ont pu montrer que le terme de couplage était nécessaire pour rendre compte de ces dernières fréquences. La fonction potentielle est obtenue suivant la méthode de Linnet. La concordance entre les fréquences expérimentales (pour les liquides, en Raman) et les fréquences calculées est bonne. Ils ne pouvaient guère espérer mieux, car la théorie néglige l'anharmonicité des vibrations. Reste à voir s'il ne faut pas modifier quelque peu les constantes de force pour rendre compte des fréquences d'absorption infra-rouge obtenues sur les vapeurs.

Ils ont pu aussi établir des fonctions potentielles pour les produits partiellement substitués <sup>(4)</sup>.

C'est ainsi qu'il fut possible de séparer les raies attribuables au composé  $\text{CH}_2\text{D}$  de celle attribuables au composé  $\text{CHD}_2$  <sup>(3)</sup>. L'accord entre les raies calculées et les raies observées est très satisfaisant. Certaines raies n'ont pas été retrouvées en Raman. Le spectre infra-rouge en fera ressortir beaucoup.

Très peu d'attributions ont été proposées pour les harmoniques et les combinaisons de  $\text{CH}_3\text{Br}$  et  $\text{CH}_3\text{I}$ . L'harmonique  $2\omega_{8,9}$  entre partout en résonance avec  $\omega_1$  et provoque un décalage de cette dernière bande. Voici le tableau de ce qui a été proposé pour  $\text{CH}_3\text{Br}$  et  $\text{CH}_3\text{I}$  par Verleger <sup>(11)</sup>. Nous adopterons pour tout ce travail la nomenclature proposée par Wagner et reprise par de Hemptinne et Dochaerd.

|   | $\text{CH}_3\text{Br}$ | $\text{CH}_3\text{I}$ |            |
|---|------------------------|-----------------------|------------|
| $\omega_1, 2\omega_{8,9}$ }                   | 2861                   | 2855                  | //         |
|   | 2972                   | 2971                  | //         |
| $2\omega_{2,3}$                               | 6082                   | 6120                  | // $\perp$ |
| $2\omega_{2,3} + (\omega_1, 2\omega_{8,9})$ } | 8970                   | 9019                  | $\perp$    |
|   | 9037                   | 9037                  |            |

Pour  $\text{CD}_3\text{Br}$  rien n'a été proposé.

#### RÉSULTATS DE NOS RECHERCHES.

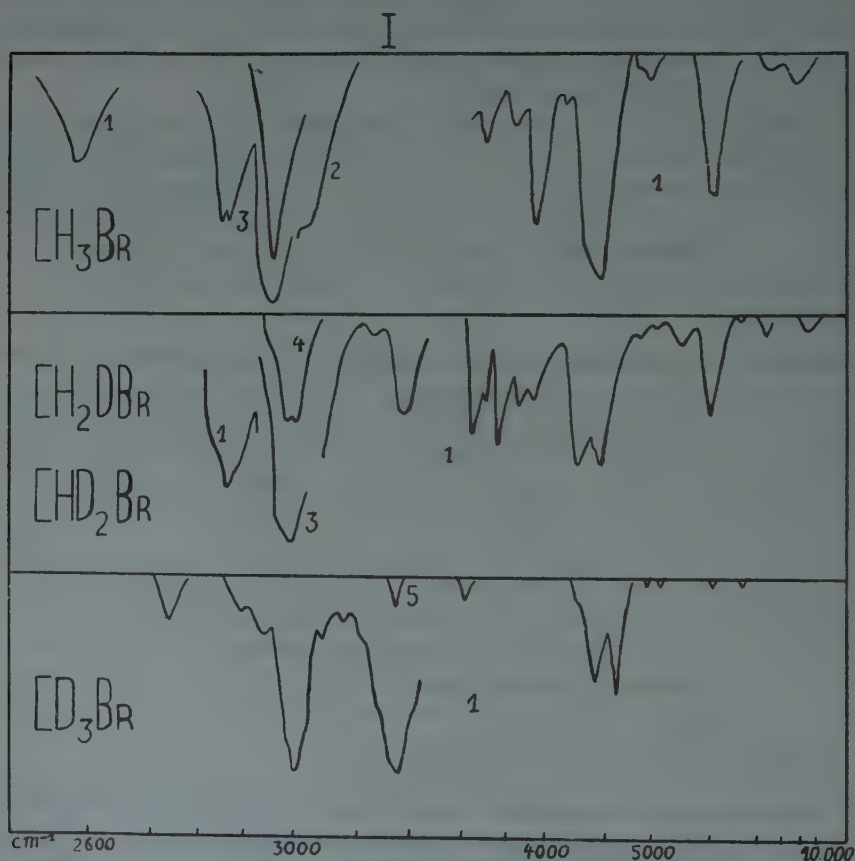
Comme nous l'avons déjà signalé, nous avons obtenu les spectres d'absorption des vapeurs des différents bromures et iodures de méthyle. Un prisme de quartz nous fournit le spectre pour la région de

$1\ \mu$  à  $3,8\ \mu$ , et un prisme de NaCl de  $3$  à  $15\ \mu$ . Les résultats pour la région de  $3,8$  à  $8\ \mu$  sont évidemment defectueux, car la dispersion du prisme de NaCl y est faible. D'autres résultats seront douteux aux environs immédiats des bandes importantes d'absorption atmosphérique ou près de l'absorption intense du quartz à  $2,9\ \mu$ .

Les figures qui suivent montreront les courbes d'absorption. La pression approximative de la vapeur dans la cuve est chaque fois indiquée.

Des tableaux donneront ensuite la liste des positions des maxima d'absorption.

On remarque au premier coup d'œil que nous avons obtenu de nombreuses bandes. Pour atteindre ce résultat il fut nécessaire d'adapter sans cesse la pression de la vapeur dans la cuve. Les indications accompagnant les courbes montrent que ces pressions sont parfois fort différentes pour des régions voisines dans le spectre.

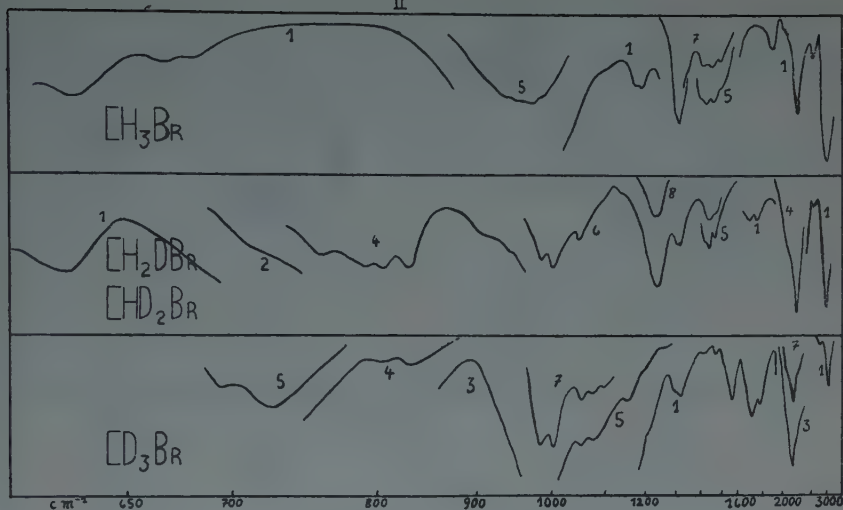


COURBES I : Transmission des bromures (prisme de quartz).

Pression en cm de Hg 1) 76 cm ; 2) 48 cm ; 3) 9 cm ; 4) 2,5 cm ; 5) 4 cm.



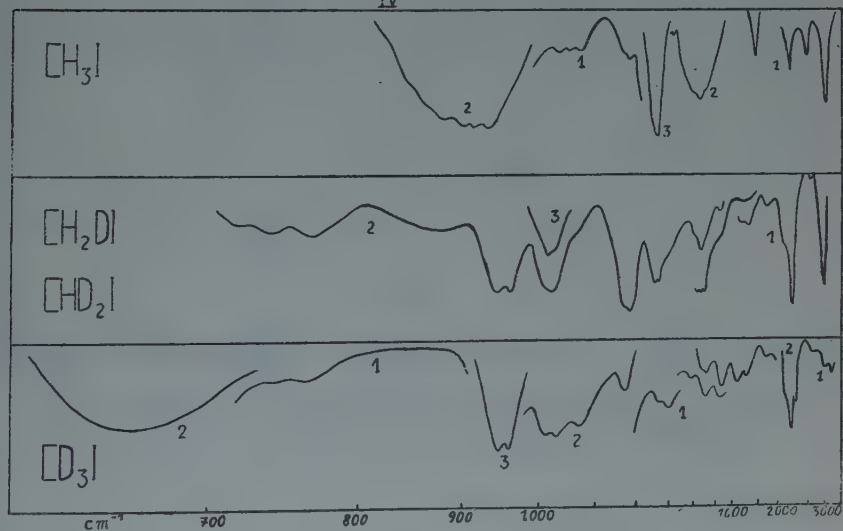
II



COURBES II : Transmission des bromures (prisme de NaCl).

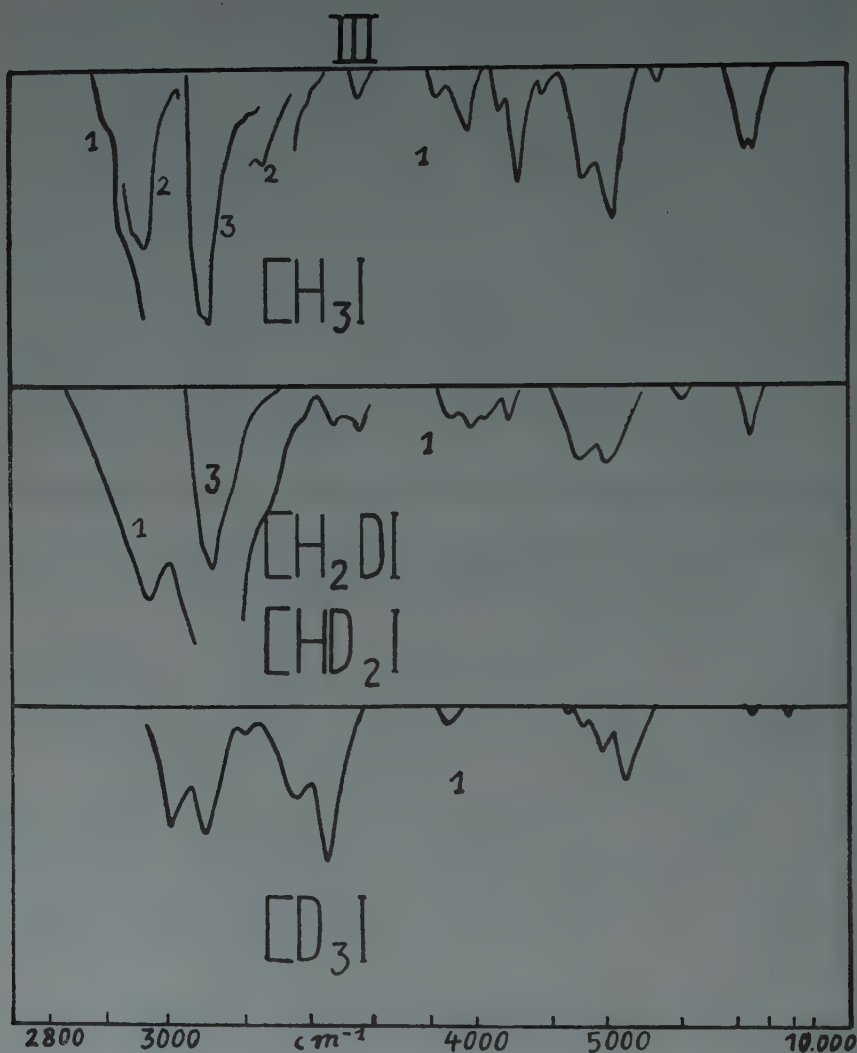
Pressions en cm de Hg 1) 74 cm ; 2) 44 cm ; 3) 30 cm ; 4) 22 cm ;  
5) 10 cm ; 6) 6 cm ; 7) 3 cm ; 8) 1,5 cm.

IV



COURBES IV : Transmission des iodures (prisme de NaCl).

Pressions en cm de Hg 1) 30 cm ; 2) 10 cm ; 3) 3 cm.



COURBES III : Transmission des iodures (prisme de quartz).

Pressions en cm de Hg 1) 30 cm ; 2) 10 cm ; 3) 4 cm.

BANDES D'ABSORPTION DES VAPEURS DES BROMURES DE MÉTHYLE (en  $\text{cm}^{-1}$ )

| Prisme de Quartz       |  |                        | Prisme de NaCl         |  |                        |
|------------------------|--|------------------------|------------------------|--|------------------------|
| $\text{CH}_3\text{Br}$ | $\text{CH}_2\text{DBr}$<br>$\text{CH}_2\text{DBr}$ | $\text{CD}_3\text{Br}$ | $\text{CH}_3\text{Br}$ | $\text{CH}_2\text{DBr}$<br>$\text{CHD}_2\text{Br}$ | $\text{CD}_3\text{Br}$ |
| 8650                   | 8850<br>7120                                       |                        | 2994                   | 2994   | 3021                   |
| 7300                   | 6500   | 6580                   | 2564                   | 2564   | 2778                   |
| 6000                   | 5930   | 5900                   | 2283                   |  | 2294                   |
| 5910                   | 5300   |                        |                        | 2188   | 2137                   |
| 4975                   | 5030   | 5040                   | 2070                   | 2092   | 2070                   |
| 4850                   | 4880   | 4900                   | 1912                   |  |                        |
| 4475                   | 4450   | 4575                   |                        | 1736   | 1764                   |
| 4375                   |  | 4405                   | 1650                   | 1684   | 1698                   |
| 4160                   | 4250   | 4245                   | 1511                   |  | 1548                   |
| 4010                   | 3955   |                        | 1464                   | 1460   | 1466                   |
| 3875                   | 3860   |                        | 1424                   | 1437   | 1414                   |
| 3725                   | 3755   |                        | 1401                   | 1410   |                        |
| 3690                   | 3690   |                        | 1319                   | 1316   | 1311                   |
|                        | 3670   |                        | 1299                   | 1295   | 1294                   |
|                        | 3635   |                        |                        | 1241   | 1266                   |
|                        | 3335   | 3600                   |                        | 1241   | 1241                   |
|                        | 3235   | 3340                   | 1193                   | 1212   | 1221                   |
|                        |  | 3295                   | 1176                   | 1139   | 1152                   |
|                        |  | 3200                   | 1124                   | 1106   | 1082                   |
|                        |  | 3155                   |                        | 1049   | 1048                   |
| 3080                   |  | 3095                   | 990                    | 1004   | 1002                   |
| 3060                   |  | 3035                   | 974                    | 979  | 980                    |
|                        | 3017   | 3015                   | 938                    | 935  |                        |
| 2985                   | 2995   | 2987                   | 918                    | 920  |                        |
| 2955                   | 2955   | 2940                   |                        | 829  | 826                    |
|                        |  | 2925                   |                        | 803  | 803                    |
| 2875                   | 2882   | 2885                   |                        | 785  |                        |
| 2850                   | 2855   | 2745                   |                        | 755  |                        |
|                        | 2830   |                        |                        | 709  | 714                    |
| 2594                   |  |                        | 681                    |  | 695                    |
| 2577                   |  |                        | 667                    | 625  |                        |
|                        |  |                        | 640                    |  |                        |

BANDES D'ABSORPTION DES VAPEURS DES IODURES DE MÉTHYLE (en  $\text{cm}^{-1}$ )

| Prisme de Quartz      |  |                       | Prisme de NaCl        |  |                       |
|-----------------------|--|-----------------------|-----------------------|--|-----------------------|
| $\text{CH}_3\text{I}$ | $\text{CH}_2\text{DI}$<br>$\text{CHD}_2\text{I}$ | $\text{CD}_3\text{I}$ | $\text{CH}_3\text{I}$ | $\text{CH}_2\text{DI}$<br>$\text{CHD}_2\text{I}$ | $\text{CD}_3\text{I}$ |
|                       |  |                       |                       |  | 3322                  |
| 6100                  |  | 6670                  | 3021                  | 2967   | 3021                  |
| 5970                  | 5990   | 6000                  | 2445                  | 2525   | 2604                  |
| 4875                  | 5115   |                       | 2137                  | 2174   | 2151                  |
| 4495                  | 4565   | 4575                  |                       | 2049   | 2092                  |
|                       | 4495   | 4405                  |                       | 1880   | 1898                  |
| 4320                  | 4235   | 4270                  | 1770                  | 1704   | 1709                  |
| 4090                  |  | 4200                  |                       |  | 1613                  |
| 3945                  | 3900   |                       |                       | 1520   | 1527                  |
| 3855                  | 3800   |                       | { 1464                | { 1443   | 1449                  |
| 3730                  | 3725   |                       | { 1429                | { 1426   | 1422                  |
|                       | 3685   |                       | { 1399                | { 1410   | 1387                  |
| 3600                  | 3630   | 3640                  | 1307                  | 1328   | { 1307                |
| 3338                  | 3350   |                       | { 1263                | { 1263   | { 1274                |
| 3234                  | 3252   | 3247                  | { 1245                | { 1245   |                       |
| 3190                  | 3200   | 3165                  | 1182                  | 1185   |                       |
| 3101                  | 3091   |                       | 1167                  | { 1170   | { 1174                |
| 3062                  |  | 3049                  |                       |  | { 1159                |
| 3035                  | 3017   |                       | 1067                  | 1079   | 1070                  |
|                       |  |                       | 1053                  |  |                       |
| { 2980                | 2980   | 2967                  | 1028                  | 1031   | 1017                  |
| { 2964                | 2954   |                       |                       | 1009   | 1008                  |
| { 2848                | 2861   | 2897                  |                       | 957  | { 955                 |
| { ~ 2837              | 2833   |                       | { 908                 | { 938  | { 941                 |
| { ~ 2786              |  |                       | { 892                 |  |                       |
|                       |  |                       | { 881                 | ~ 876  |                       |
|                       |  |                       | { 858                 |  |                       |
|                       |  |                       | { 840                 |  |                       |
|                       |  |                       | { 826                 |  |                       |
|                       |  |                       |                       | 766  | 764                   |
|                       |  |                       |                       | 739  | ~ 736                 |
|                       |  |                       |                       | 714  |                       |
|                       |  |                       |                       |  | 665                   |

INTERPRÉTATION DES SPECTRES.

Avant de chercher l'interprétation des spectres des halogénures



de méthyle, il faut éliminer les quelques bandes parasites. Pour le  $\text{CD}_3\text{Br}$ , il faut exclure les bandes faibles à 1152 et 1414 et peut-être celles vers 800. Elles sont peut-être attribuables à un reste d'éther méthylque deutéré  $(\text{CD}_3)_2\text{O}$ , qui serait produit lors de la préparation du bromure au départ d'alcool de radical  $\text{CD}_3$ .

Les dérivés mixtes contiennent chaque fois une partie de produit léger ou complètement deutéré. Cela ne semble se manifester dans nos spectres que chaque fois par les deux bandes intenses de déformation symétrique C-H ou C-D.

Les  $\text{CH}_3\text{I}$  et  $\text{CD}_3\text{I}$  semblent purs. Le  $\text{CH}_3\text{Br}$  contient peut-être du  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ; il faudrait dans ce cas mettre en doute les bandes à 1180 et 1466, mais c'est peu probable, car l'absorption ne dénote rien d'anormal dans la région de 2900 où l'éther est très absorbant.

Le premier travail dans l'étude systématique d'un spectre est toujours de dégager les bandes correspondant aux vibrations fondamentales. Il y en a 6 pour les molécules à axe ternaire et 12 pour les autres. Nous pouvons accepter les attributions proposées par de Hemptinne et Doehaerd <sup>(1)</sup> <sup>(3)</sup> <sup>(5)</sup>. Les tableaux suivants mettront en regard les valeurs calculées d'après la fonction potentielle adoptée, avec les valeurs trouvées expérimentalement en Raman (liq) et en infra-rouge (vapeurs). La raie  $\omega_1$  est chaque fois décalée par dédoublement Fermi avec la première harmonique de  $\omega_{8,9}$ . Les valeurs données dans les tableaux suivants pour la première fondamentale ont déjà été rectifiées sur cette base, pour les spectres Raman. Nous ne donnons pas l'écart pour les valeurs expérimentales infra-rouges de  $\omega_1$  car ces valeurs doivent encore être corrigées.

| CH <sub>3</sub> Br |                   |                        |             |             |             |                          |             |
|--------------------|-------------------|------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------------------|-------------|
|                    | Valeurs calculées | Valeurs expérimentales |             |             |             |                          |             |
|                    |                   | Raman                  | $\Delta \%$ | I-R Réseaux | $\Delta \%$ | Résultats de nos mesures | $\Delta \%$ |
| $\omega_1$         | 2923              | 2937                   | -0.48       | 2973        |             | 2970                     |             |
| $\omega_4$         | 594               | 595                    | -0.17       | 610         | -2.63       | —                        |             |
| $\omega_7$         | 1291              | 1297                   | -0.47       | 1305.5      | -1.11       | 1309                     | -1.39       |
| $\omega_{2,3}$     | 3055              | 3046                   | +0.30       | 3061.4      | -0.20       | 3060                     | -0.15       |
| $\omega_{5,6}$     | 955               | 942                    | +1.38       | 956.9       | -0.21       | 960                      | -0.52       |
| $\omega_{8,9}$     | 1446              | 1428                   | +1.26       | 1450.5      | -0.31       | 1444                     | +0.13       |

|                  | CD <sub>3</sub> Br   |                        |       |         |       |                                |       |
|------------------|----------------------|------------------------|-------|---------|-------|--------------------------------|-------|
|                  | Valeurs<br>calculées | Valeurs expérimentales |       |         |       |                                |       |
|                  |                      | Raman                  | Δ %   | Noether | Δ %   | Résultats<br>de nos<br>mesures | Δ %   |
| ω <sub>1</sub>   | 2095                 | 2124                   | −1.38 | 2134    |       | 2137                           |       |
| ω <sub>4</sub>   | 562                  | 563                    | −0.18 | 577     | −2.63 | —                              |       |
| ω <sub>7</sub>   | 968                  | 980                    | −1.24 | 987     | −1.98 | 991                            | −2.38 |
| ω <sub>2.3</sub> | 2278                 | 2289                   | −0.48 | 2294    | −0.71 | 2294                           | −0.71 |
| ω <sub>5.6</sub> | 712                  | —                      |       | 717     | −0.70 | 714                            | −0.28 |
| ω <sub>8.9</sub> | 1043                 | 1048                   | −0.48 | 1053    | −0.96 | 1048                           | −0.48 |

|                  | CH <sub>3</sub> I    |                        |       |                |       |                                |       |
|------------------|----------------------|------------------------|-------|----------------|-------|--------------------------------|-------|
|                  | Valeurs<br>calculées | Valeurs expérimentales |       |                |       |                                |       |
|                  |                      | Raman                  | Δ %   | I-R<br>réseaux | Δ %   | Résultats<br>de nos<br>mesures | Δ %   |
| ω <sub>1</sub>   | 2932                 | 2941                   | −0.31 | 2975           |       | 2972                           |       |
| ω <sub>4</sub>   | 524                  | 523                    | +0.19 | 532.9          | −1.72 | —                              |       |
| ω <sub>7</sub>   | 1243                 | 1241                   | +0.16 | 1251.8         | −0.72 | 1254                           | −0.88 |
| ω <sub>2.3</sub> | 3063                 | 3049                   | +0.46 | 3061.4         | +0.05 | 3062                           | +0.03 |
| ω <sub>5.6</sub> | 886                  | 891                    | −0.56 | 881.6          | +0.50 | 881                            | +0.57 |
| ω <sub>8.9</sub> | 1441                 | 1425                   | +1.12 | 1440.0         | +0.07 | 1429                           | +0.84 |

|                  | CD <sub>3</sub> I    |                        |       |      |       |
|------------------|----------------------|------------------------|-------|------|-------|
|                  | Valeurs<br>calculées | Valeurs expérimentales |       |      |       |
|                  |                      | Raman                  | Δ %   | I-R  | Δ %   |
| ω <sub>1</sub>   | 2101                 | 2130                   | −1.38 | 2151 |       |
| ω <sub>4</sub>   | 493                  | 493                    | 0.00  | —    |       |
| ω <sub>7</sub>   | 932                  | 938                    | −0.64 | 948  | −1.69 |
| ω <sub>2.3</sub> | 2284                 | 2285                   | −0.04 | —    |       |
| ω <sub>5.6</sub> | 655                  | 644                    | +1.71 | 665  | −1.50 |
| ω <sub>8.9</sub> | 1042                 | 1046                   | −0.38 | 1070 | −2.68 |

Comme on le voit, les bandes fondamentales des molécules à axe ternaire coïncident bien en général, et les valeurs calculées peuvent être conservées pour les spectres des vapeurs en infra-rouge. Cependant, pour les bandes de  $\text{CD}_3\text{I}$ , l'accord est moins bon.

Dans le cas de  $\text{CH}_3\text{I}$  et  $\text{CH}_3\text{Br}$ , le prisme de quartz nous donne très nettement les bandes  $\omega_1$  et  $2\omega_{8,9}$ . Nous pouvons donc évaluer le décalage dû au dédoublement Fermi. Il est d'environ  $25 \text{ cm}^{-1}$  dans les deux cas. Nous trouvons donc finalement pour les premières fondamentales :

Valeurs corrigées des fréquences I-R de  $\omega_1$

|                        | exp. | calc. | $\Delta \%$ |
|------------------------|------|-------|-------------|
| $\text{CH}_3\text{Br}$ | 2945 | 2923  | -0.75       |
| $\text{CH}_3\text{I}$  | 2947 | 2932  | -0.51       |

En adoptant de nouveau l'interprétation de de Hemptinne et Doehaerd, nous pouvons présenter les tableaux suivants pour les produits mixtes :

| $\text{CH}_2\text{DBr}$ |               |                        |             |      |             | $\text{CHD}_2\text{Br}$ |                        |             |       |             |  |
|-------------------------|---------------|------------------------|-------------|------|-------------|-------------------------|------------------------|-------------|-------|-------------|--|
|                         | Val.<br>calc. | Valeurs expérimentales |             |      |             | Val.<br>calc.           | Valeurs expérimentales |             |       |             |  |
|                         |               | Ra-<br>man             | $\Delta \%$ | I-R  | $\Delta \%$ |                         | Ra-<br>man             | $\Delta \%$ | I-R   | $\Delta \%$ |  |
| $\omega_1$              | 2972          | 2988                   | -0.54       | 2995 | -0.77       | 2149                    | 2185                   | -1.65       | 2188  | -1.78       |  |
| $\omega_4$              | 594           | 583                    | +1.79       | —    | —           | 570                     | 573                    | -0.52       | —     | —           |  |
| $\omega_7$              | 1210          | 1216                   | -0.50       | 1212 | -0.16       | 1202                    | 1201                   | +0.08       | 1212  | -0.83       |  |
| $\omega_2$              | 2214          | 2235                   | -0.99       | 2188 | +1.19       | 3018                    | 3019                   | -0.03       | 3017  | +0.03       |  |
| $\omega_3$              | 3054          | —                      | —           | —    | —           | 2280                    | —                      | —           | —     | —           |  |
| $\omega_5$              | 762           | 765                    | -0.39       | 755  | +0.93       | 804                     | 811                    | -0.86       | 803   | +0.12       |  |
| $\omega_6$              | 926           | —                      | —           | 920  | +0.65       | 716                     | —                      | —           | 709   | +0.99       |  |
| $\omega_8$              | 1425          | —                      | —           | 1419 | +0.42       | 1018                    | 1029                   | -1.07       | 1049? | -2.98       |  |
| $\omega_9$              | 1254          | —                      | —           | 1241 | +1.05       | 1283                    | —                      | —           | 1295? | -0.93       |  |

| CH <sub>2</sub> DI |               |                        |       |       |       | CHD <sub>2</sub> I |                        |       |      |       |
|--------------------|---------------|------------------------|-------|-------|-------|--------------------|------------------------|-------|------|-------|
|                    | Val.<br>calc. | Valeurs expérimentales |       |       |       | Val.<br>calc.      | Valeurs expérimentales |       |      |       |
|                    |               | Ra-<br>man             | Δ%    | I-R   | Δ%    |                    | Ra-<br>man             | Δ%    | I-R  | Δ%    |
| ω <sub>1</sub>     | 2981          | 2982                   | -0.03 | 2980  | +0.03 | 2154               | 2178                   | -1.10 | 2174 | +0.92 |
| ω <sub>4</sub>     | 511           | 511                    | 0.00  | —     | —     | 501                | 501                    | 0.00  | —    | —     |
| ω <sub>7</sub>     | 1164          | 1161                   | +0.26 | 1177  | -1.11 | 1169               | 1161                   | +0.69 | 1177 | -1.36 |
| ω <sub>2</sub>     | 2219          | 2227                   | -0.36 | 2174? | —     | 3025               | 3013                   | +0.40 | 3017 | +0.26 |
| ω <sub>3</sub>     | 3063          | —                      | —     | 3091  | -0.93 | 2285               | —                      | —     | —    | —     |
| ω <sub>5</sub>     | 708           | 706                    | +0.28 | 714   | -0.84 | 753                | 751                    | +0.27 | 766  | -1.70 |
| ω <sub>6</sub>     | 864           | —                      | —     | 876   | -1.37 | 660                | —                      | —     | —    | —     |
| ω <sub>8</sub>     | 1419          | 1408                   | +0.78 | 1426  | -0.49 | 997                | 1006                   | -0.89 | 1009 | -1.19 |
| ω <sub>9</sub>     | 1244          | —                      | —     | 1245  | -0.08 | 1282               | 1272                   | +0.79 | 1263 | +1.50 |

Notre premier objectif était de compléter ce qui manquait aux spectres Raman, et ce résultat est assez bien réalisé. Pour les molécules à axe ternaire la bande ω<sub>5,6</sub> de CD<sub>3</sub>Br manquait seule. Elle était calculée à 712 et apparaît chez Noether à 717. Nous la trouvons à 714. Ce résultat est donc une confirmation nouvelle pour le choix de la fonction potentielle.

Pour les composés mixtes, 8 bandes nouvelles semblent avoir été obtenues. Cependant ici l'abondance des bandes rend l'interprétation plus difficile. La bande antisymétrique ω<sub>3</sub> manque en infra-rouge comme en Raman, bien que la région de 3000 cm<sup>-1</sup> où se trouve cette bande pour les composés CH<sub>2</sub>D nous soit bien accessible avec le prisme de quartz. La bande ω<sub>6</sub> de CHD<sub>2</sub>I échappe aussi de part et d'autre.

La connaissance de la fréquence expérimentale de déformation C-Br de CD<sub>3</sub>Br nous permet de faire la comparaison des rapports isotopiques pour les fréquences dégénérées expérimentales et théoriques des bromures. A la suite de de Hemptinne et Doehaerd nous prenons pour rapport isotopique le rapport des produits des carrés de ces fréquences pour les composés de radicaux CH<sub>3</sub> et CD<sub>3</sub>. Les fréquences expérimentales conduisent à la valeur de 6,09. Nous avons ensuite calculé le rapport théorique. On l'obtient en faisant le rapport des termes indépendants des deux équations aux pulsations dégénérées (4). Les constantes de force communes aux deux molécules disparaissent dans le rapport et il reste une fonction des distances, des angles et des masses. La valeur ainsi obtenue est 6,22, soit 2,10% en trop, ce qui est tout à fait normal pour une molécule anharmonique.



Doehaerd et de Hemptinne avaient trouvé comme valeur du rapport isotopique des fréquences dégénérées expérimentales des iodures 6,325, alors que la valeur théorique était 6,290. La valeur expérimentale était supérieure à la valeur théorique, ce qui était anormal. Pour la fréquence de déformation C-I de  $\text{CD}_3\text{I}$ , ils admettaient 644, raie Raman faible et diffuse. La valeur calculée était 655. Nous la trouvons très bien marquée vers 665. Il nous semble aussi devoir attribuer la bande de 1070 à la déformation C-H alors que le spectre Raman conduisait à 1046. En calculant d'après ces valeurs le rapport isotopique des fréquences dégénérées, nous obtenons 6,112. La valeur théorique devient donc de 2,91 % supérieure à la valeur expérimentale, ce qui est beaucoup plus normal.

En tenant compte des rapports isotopiques des chlorures, nous pouvons dresser le tableau suivant pour les rapports isotopiques des fréquences dégénérées :

|           | Exp.          | Théorique | $\Delta\%$ |
|-----------|---------------|-----------|------------|
| Chlorures | 5.843 (Raman) | 6.114     | +4.63      |
| Bromures  | 6.091         | 6.219     | +2.10      |
| Iodures   | 6.112         | 6.290     | +2.91      |

Ce point est donc parfaitement en ordre.

Pour ce qui est du second point de notre programme, on voit de suite que nous obtenons un nombre considérable de combinaisons et d'harmoniques. Mais souvent l'interprétation est difficile, car dans la plupart des cas nous ne connaissons rien de l'allure des bandes, ce qui pourrait être une indication. Parfois même la position n'est connue qu'avec une certaine approximation. Nos mesures se font en effet moins précises dans la région du spectre où se marquent beaucoup d'harmoniques. Cependant la similitude entre les molécules de radical  $\text{CH}_3$  et  $\text{CD}_3$  pour les chlorures, les bromures et les iodures peut nous servir de guide, mais nous attendrons d'avoir des résultats plus précis pour les communiquer.

Pour terminer il nous reste le plaisir de remercier M. le Professeur M. de Hemptinne de nous avoir confié ce travail et de nous avoir aidé de ses conseils.

# BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. DE HEMPTINNE et TH. DOEHAERD. Ac. Roy. de Belgique : Bulletin de la Classe des Sciences, 5<sup>e</sup> série, tome XXIX, 447. 1943.
- (2) DE HEMPTINNE et TH. DOEHAERD, id. tome XXX, 189. 1944.
- (3) M. DE HEMPTINNE et TH. DOEHAERD, id., tome XXX, 497. 1944.
- (4) TH. DOEHAERD, id. tome XXX, 430. 1944.
- (5) TH. DOEHAERD et M. DE HEMPTINNE, id. tome XXIX, 783. 1943.
- (6) H. GERSHINOWITZ et E. B. WILSON, J. Chem. Phys., 6, 197, 1938.
- (7) M. A. EASLEY, L. FENNER et B. J. SPENCE, Astr. Journal, 67, 185, 1928.
- (8) W. H. BENNET et C. F. MEYER, Phys. Rev. 32, 888, 1928.
- (9) J. G. MOORHEAD, Phys. Rev., 39, 788, 1932.
- (10) E. F. BARKER et E. K. PLYLER, J. Chem. Phys, 3, 367, 1935.
- (11) H. VERLEGER, Zs. f. Phys., 98, 342, 1935.
- (12) H. W. THOMPSON, J. Chem. Phys. 7, 441, 1939.
- (13) R. T. LAGEMANN et H. H. NIELSEN, J. Chem. Phys., 10, 668, 1942.
- (14) H. D. NOETHER, J. Chem. Phys., 10, 664, 1942.
- (15) H. W. KOHLRAUSCH, *Smekal-Raman Effect*, 1931.
- (16) J. CABANNES et A. ROUSSET, Ann. de Phys., 1933, 10<sup>e</sup> série, 19, 229.
- (17) J. WAGNER, Zs. f. phys. Chem., B 40, 36, 1938.
- (18) H. H. VOCE et J. E. ROSENTHAL, J. Chem. Phys., 4, 137, 1936.
- (19) Z. J. SLAWSKY et D. M. DENNISON, J. Chem. Phys., 7, 509, 1939.
- (20) J. W. LINNET, Rev. of Mod. Phys., 12, 175, 1940.

## SUR LE CHROMATISME DE L'ŒIL

Note de M. A. BIOT.

*Résumé.* — Le dispositif constitué par une lentille plan convexe et une lentille plan concave de même rayon de courbure, taillées dans le même verre et se faisant face, à une petite distance l'une de l'autre, par leur surface courbe constitue une loupe dont on peut faire varier la distance focale en modifiant l'écartement des deux lentilles.

On peut s'en servir pour mesurer les aberrations chromatiques longitudinales de l'œil. Des mesures faites à l'aide de ce dispositif ont donné des résultats voisins de ceux qui ont été obtenus par le D<sup>r</sup> Polack.

Les nombres trouvés peuvent s'expliquer, en se basant sur l'œil type de Tscherning, si l'on admet que les indices moyens du cristallin sont représentés en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  par la relation

$$n = 1.40167 + \frac{0.87099}{\lambda - 183.31},$$

0.87099 { représentant le nombre dont le logarithme est 0.87099.

1. *Le Problème.* — C'est Fraunhofer qui a mesuré le premier <sup>(1)</sup> la dispersion chromatique axiale des foyers de l'œil. Les mesures les plus récentes semblent être celles de Nutting <sup>(2)</sup>, d'Ames et Proctor <sup>(3)</sup> et de Polack <sup>(4)</sup>. Nous n'avons pu procurer les publications de ces auteurs. Mais les résultats qu'ils ont obtenus sont rassemblés dans un travail de Ch. Lopicque <sup>(5)</sup> que nous avons pu consulter.

Si nous appelons  $dx$  la distance qui sépare le foyer pour la radiation C du foyer pour une autre radiation quelconque, les valeurs de  $dx$ , exprimées en centièmes de mm., et trouvées par les différents auteurs cités sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

|                 | C     | D     | E   | F     | G'   |
|-----------------|-------|-------|-----|-------|------|
| $\lambda$       | 656,5 | 589,3 | 527 | 486,1 | 434  |
| Nutting         | 0     | 5     | 12  | 32.5  | 52.5 |
| Ames et Proctor | 0     | 10,6  | 20  | 28.5  | —    |
| Polack          | 0     | 6     | 19  | 32.5  | 56   |

Ces valeurs de  $dx$  sont comptées à partir du foyer pour la raie C vers le cristallin : l'œil est sous-corrigé chromatiquement. On constate qu'il subsiste une incertitude notable sur les valeurs relatives aux radiations D et E. Cela apparaît nettement à l'examen de la figure 2 sur laquelle nous avons reporté les nombres du tableau ci-dessus en prenant non plus C mais D comme origine commune.

Il en résulte que le problème de la détermination expérimentale des aberrations chromatiques de l'œil n'est pas entièrement résolu. Nous avons repris les mesures en nous servant d'un dispositif expérimental simple que l'on peut facilement reproduire.

Au lieu d'observer on pourrait évidemment calculer ces aberrations en utilisant les éléments, rayons et épaisseurs, d'un œil type comme il en a été proposé plusieurs si l'on connaissait les indices des milieux qui constituent l'œil pour un nombre suffisant de radiations. Polack, dans son travail cité, donne les résultats de ses mesures sur l'humeur aqueuse. Les nombres trouvés sont les suivants :

| $\lambda$ | C       | D       | E       | F       | G'      |
|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $n$       | 1.33483 | 1.33670 | 1.33919 | 1.34119 | 1.34464 |

(1) H. VON HELMHOLTZ. Handbuch der Physiologischen Optik. Dritte Aufl., I, 1909, p. 147.

(2) P. G. NUTTING. Axial chromatism of the human Eye. *Washington Ac. Sc. Journ.*, 4 (1914) 385.

(3)...AMES and... PROCTOR. Dioptric of the Eye. *Journ. Opt. Soc. Amer.*, 5 (1921) 22.

(4) A. POLACK. Le chromatisme de l'œil. *Bull. Soc. ophtalm.*, 9bis (1925) 498.

(5) CH. LAPIQUE. Étude sur la formation des images rétinienues. *Rev. d'Opt.*, 15 (1926) 121.

Il est improbable que la 5<sup>e</sup> décimale soit exacte.

Pour les autres milieux de l'œil il n'existe pas, à ma connaissance, de séries de mesures de la dispersion. A ce sujet Lopicque s'exprime comme suit : « Le Dr Polack a mesuré la dispersion de l'humeur aqueuse, a obtenu des indications sur celles de la cornée et du corps vitré, a enfin estimé celle (moyenne) du cristallin. » Pour ce dernier d'ailleurs, les estimations sont délicates; il est en effet formé, comme on sait, de couches emboîtées les unes dans les autres et dont l'indice augmente de l'extérieur vers l'intérieur : un indice pour l'ensemble du cristallin ne peut être qu'un indice moyen. En définitive on ne peut encore, à l'heure actuelle, calculer avec précision les aberrations chromatiques de l'œil. Il nous a semblé intéressant de rechercher s'il est possible de trouver pour les divers milieux de l'œil des dispersions susceptibles de rendre compte des valeurs de  $dx$  que nous avons observées.

2. *Principe du dispositif de mesure.* — Ce dispositif est constitué par un système de deux lentilles, fonctionnant comme loupe, à l'aide duquel on regarde, en différentes lumières monochromatiques, un objet convenable. Une des lentilles est déplaçable par rapport à l'autre et de la mesure du déplacement quand on passe d'une radiation à une autre on peut déduire les valeurs de  $dx$  correspondant aux radiations utilisées.

Nous étudierons spécialement, dans ce paragraphe, le fonctionnement du système des deux lentilles. L'une de celles-ci est plan-convexe, l'autre plan-concave; elles ont même rayon de courbure  $R$  et les surfaces courbes se font face (fig. 1).

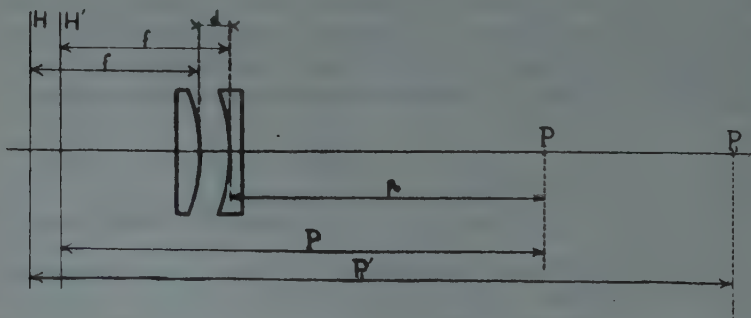


fig. 1

Nous supposerons que ces lentilles sont sans épaisseur, ce qui n'introduira aucune erreur appréciable dans nos conclusions.



Considérons le système en lumière monochromatique de longueur d'onde  $\lambda_1$ . L'indice correspondant de la matière est  $n_1$ . Soit  $d_1$  la distance des deux lentilles. Si l'on appelle  $f_1$  la distance focale de la lentille convergente,  $F_1$  la distance focale du système, on a

$$f_1 = \frac{R}{n_1 - 1} \quad F_1 = \frac{f_1^2}{d_1}$$

Quel que soit  $d_1$ , qui est toujours plus grand que 0,  $F_1$  est toujours plus grand que 0; le système est toujours convergent et peut être utilisé comme loupe. On trouve facilement que les plans principaux H et H' ont la position indiquée sur la figure; ils sont toujours écartés de  $d_1$ .

Soit maintenant un point objet P, placé sur l'axe optique. Soit  $P_1$  sa distance au plan principal objet (ici H') et soit  $P'_1$  la distance à H de l'image P' de P. On a

$$\frac{1}{P'_1} - \frac{1}{P_1} = \frac{1}{F_1} \quad (1)$$

Eclairons le système avec de la lumière monochromatique de longueur d'onde  $\lambda_2$ ; portons à  $d_2$  l'écartement des lentilles. Il vient, par analogie

$$f_2 = \frac{R}{n_2 - 1} \quad F_2 = \frac{f_2^2}{d_2}, \text{ et} \\ \frac{1}{P'_2} - \frac{1}{P_2} = \frac{1}{F_2} \quad (2)$$

Appelons  $p_o$  la distance au point P de la lentille concave supposée fixe (on a déplacé l'autre pour établir  $d_2$ ). On a

$$P_1 = p_o - f_1 \quad P_2 = p_o - f_2$$

D'ailleurs

$$f_2 = f_1 + d f_1 = f_1 - \frac{f_1}{v_2} \quad \left( v_2 = \frac{n_1 - 1}{n_2 - n_1} = \frac{n_1 - 1}{dn_2} \right)$$

Combinons (1) et (2) en tenant compte des dernières relations.

$$\begin{aligned} \frac{1}{P'_1} - \frac{1}{P'_2} &= \left( \frac{1}{F_1} - \frac{1}{F_2} \right) + \left( \frac{1}{P_1} - \frac{1}{P_2} \right) \\ &= \frac{d_1}{f_1^2} - \frac{d_2}{f_2^2} + \frac{1}{p_o - f_1} - \frac{1}{p_o - f_2} \\ &= \frac{d_1}{f_1^2} - \frac{d_2}{f_1^2} \frac{1}{\left(1 - \frac{1}{v_2}\right)^2} - \frac{f_2 - f_1}{(p_o - f_1)(p_o - f_2)} \end{aligned}$$

que l'on peut écrire, en négligeant  $\frac{1}{v_2^2}$  devant 1 et  $d f_1$  devant  $p_o - f_1$

$$\frac{1}{P'_1} - \frac{1}{P'_2} = \frac{d_1}{f_1^2} - \frac{d_2}{f_2^2} \left(1 + \frac{1}{v_2}\right)^2 + \frac{f_1}{v_2 (p_o - f_1)^2},$$

ou encore

$$\begin{aligned} & -\frac{d_1}{f_1^2} - \frac{d_2}{f_1^2} - \frac{2 d_1}{f_1^2} \frac{1}{v_2} + \frac{f_1}{v_2 (p_o - f_1)^2} \\ \frac{1}{P'_1} - \frac{1}{P'_2} &= \frac{d_1 - d_2}{f_1^2} - \frac{2 d_2}{f_1^2} \frac{d n_2}{n_1 - 1} + \frac{f_1 \times d n_2}{(p_o - f_1)^2 (n_1 - 1)} \quad (3) \end{aligned}$$

Posons, pour fixer les idées

$$\begin{aligned} d_1 - d_2 &= 0^m,0003 & R &= 0^m,0095 & n_1 &= 1,52 & d n_2 &= 0,009 \\ p_o &= -0^m,250 & d_2 &= 0^m,0005 \end{aligned}$$

On a

$$\begin{aligned} f_1 &= 0^m,0183 & f_1^2 &= 0.0003 \\ \frac{d_1 - d_2}{f_1^2} &= +0,90 & -\frac{2 d_2}{f_1^2} \frac{d n_2}{n_1 - 1} &= -0,12 \\ \frac{f_1 d n_2}{(n_1 - 1) (p_o - f_1)^2} &= -0,001 \end{aligned}$$

Dans les conditions indiquées le premier terme du second membre de l'expression (3) est le terme principal; le second est un terme correctif et le troisième est négligeable. Nous utiliserons la relation (3) sous la forme

$$\frac{1}{P'_1} - \frac{1}{P'_2} = \frac{d_1 - d_2}{f_1^2} - \frac{2 d_2 d n_2}{f_1^2 (n_1 - 1)} \quad (3')$$

Les grandeurs  $P'_1$  et  $P'_2$  sont comptées respectivement à partir des plans principaux  $H_1$  et  $H_2$  (correspondant respectivement aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ ). On peut supposer en pratique que ces plans coïncident. Ils sont distants d'une distance  $f_1$  de la lentille extérieure supposée sans épaisseur.

Plaçons l'œil derrière le système. Son foyer antérieur coïncide sensiblement avec la lentille extérieure. Les distances au foyer antérieur de l'œil de chacune des deux images de P que nous avons considérées sont  $P'_1 - f_1$  et  $P'_2 - f_1$ . Nous négligeons ici encore la variation de  $f_1$  avec la longueur d'onde.

3. Utilisation du système optique décrit. — Plaçons l'œil derrière

le système comme il vient d'être dit. Arrangeons-nous pour maintenir l'accommodation inchangée pendant l'exécution des deux pointés que comporte la détermination d'une valeur de  $dx$ .

Éclairons d'abord l'objet P en lumière monochromatique de longueur d'onde  $\lambda_1$ . Pour voir nettement P nous devons placer les lentilles à une distance  $d_1$  l'une de l'autre. L'image de P se fait à une distance  $P'_1 - f_1$  du foyer antérieur de l'œil.

Répétons l'expérience en éclairant P avec de la lumière monochromatique de longueur d'onde  $\lambda_2$ . Nous devons placer les lentilles à une distance  $d_2$ . L'image de P se trouve à une distance  $P'_2 - f_1$  du foyer antérieur de l'œil.

Appelons  $x_1$  la distance de la rétine (sur laquelle se fait, à chaque expérience, l'image nette de P) au foyer postérieur de l'œil pour la radiation  $\lambda_1$ . On a, les longueurs étant exprimées en mm., (nous supposons  $P'_1 - f_1$  et  $P'_2 - f_1$  évaluées en dioptries)

$$1000 (P'_1 - f_1) n_1 = -f_{o1} f_{o2}$$

en appelant  $f_{o1}$  et  $f_{o2}$  les valeurs moyennes des distances focales de l'œil pour l'état d'accommodation considéré.

De même, on peut écrire, pour la radiation  $\lambda_2$

$$1000 (P'_2 - f_1) x_2 = -f_{o1} f_{o2}$$

Ces relations peuvent s'écrire, en négligeant  $f_1$  devant  $P'_1$  et  $P'_2$ , ce que l'on pourra faire en général

$$x_1 = -\frac{f_{o1} f_{o2}}{1000} \frac{1}{P'_1}$$

$$x_2 = -\frac{f_{o1} f_{o2}}{1000} \frac{1}{P'_2}$$

$$\text{D'où} \quad dx = x_2 - x_1 = \frac{f_{o1} f_{o2}}{1000} \left( \frac{1}{P'_1} - \frac{1}{P'_2} \right) \quad (4)$$

Si l'accommodation est complètement relâchée, on peut prendre, ainsi qu'on sait

$$f_{o1} = 17 \text{ mm} \quad \text{et} \quad f_{o2} = 22,8 \text{ mm}$$

En définitive, on a dans ce cas pratique

$$dx = 0,388 \left( \frac{1}{P'_1} - \frac{1}{P'_2} \right) \quad (4')$$

La parenthèse se calculant par la relation (3').

4. *Le dispositif expérimental complet.* — On peut facilement le réaliser de deux manières.

Supposons d'abord que l'on dispose de sources émettant un certain nombre des radiations monochromatiques et de filtres capables d'isoler chacun une seule de ces radiations. Au moyen d'une lentille produisons dans la pupille de l'œil, devant lequel nous avons placé le système étudié dans les paragraphes précédents, une image de la source. A une distance déterminée  $p_0$  du système plaçons un objet convenable P. Interposons encore, sur le trajet des rayons lumineux le filtre qui ne laisse passer que la radiation  $\lambda_1$ ; déterminons  $d_1$ ; opérons de même pour  $\lambda_2$ ; il en résulte  $d_2$ , puis finalement  $dx$ . On déterminera commodément les valeurs de  $d$  en mettant la lentille mobile du système dans une monture à vis de pas connu et en vissant ou dévissant cette monture. Dans ce dispositif la pupille toute entière de l'œil reçoit de la lumière de la source.

On peut aussi utiliser un spectrophotomètre si ce dernier est, comme celui de König-Martens, du type dans lequel on reçoit dans la pupille une image monochromatique de la fente du collimateur. Ce dernier résultat est obtenu, comme on sait, en plaçant une deuxième fente dans le plan du spectre que donne l'instrument et, en rendant la fente ou le spectre mobile dans ce même plan, on peut recevoir dans l'œil placé derrière la fente la radiation que l'on désire. On regarde l'objectif de la lunette du spectrophotomètre et l'on en voit chacune des deux moitiés uniformément éclairée en lumière monochromatique. Plaçons le système de deux lentilles décrit plus haut entre l'œil et la fente et regardons soit la monture de l'objectif, soit un objet convenable placé dans son voisinage. Nous disposons de tout ce qu'il faut pour mesurer  $dx$ .

Si l'on dispose d'un spectroscopie on enlèvera l'oculaire et l'on placera une fente dans le plan du spectre. On sera ainsi ramené au cas précédent.

Il convient de remarquer que dans ces instruments à fente la pupille ne reçoit pas de la lumière sur toute sa surface mais seulement suivant un zone étroite correspondant à la fente.

On peut ici utiliser une source quelconque. Il y a toutefois avantage à se servir d'une source émettant seulement quelques radiations monochromatiques; cela permet d'opérer avec une fente large tout en conservant au domaine spectral employé une largeur idéalement réduite.

5. *Précision de la méthode.* — La précision de la méthode tient à deux facteurs : à la constance de l'accommodation pendant la série



d'expérience, au dispositif expérimental lui-même. Examinons d'abord ce dernier point.

Supposons donc l'accommodation invariable et assimilons l'œil à un instrument parfait; supposons encore, d'abord, que la pupille toute entière est remplie de lumière. La profondeur de foyer est donnée par l'expression

$$\frac{\lambda}{n \sin^2 U}$$

dans laquelle  $U$  est le demi-angle d'ouverture. Pour une pupille de 4 mm. de diamètre, une distance focale de l'œil de 22,8 mm. et un indice de réfraction  $n$  égal à  $\frac{3}{4}$ , cette quantité vaut

$$\frac{3}{4 \left( \frac{2}{22.8} \right)^2} \lambda \quad \text{soit environ} \quad 100 \lambda$$

c'est-à-dire 0,066 mm pour  $\lambda = 660 m\mu$  et 0,044 mm. pour  $\lambda = 436 m\mu$ . Il est entendu que cette profondeur de foyer est la longueur totale du segment de l'axe optique correspondant à la « parfaite » netteté pratique pour un objet punctiforme.

Si la pupille n'est couverte de lumière que sur une zone rectangulaire étroite, les circonstances changent. Nous admettrons cependant les nombres ci-dessus si l'objet est une droite perpendiculaire à la direction de la fente. L'observation montre d'ailleurs que la « définition » dans ce cas est de l'ordre de celle que l'on obtient quand la pupille est complètement remplie de lumière : les lignes perpendiculaires à la fente peuvent être vues parfaitement nettes, sans franges de diffraction sensibles, alors que pour les lignes parallèles à la fente l'« image » et les franges de diffraction qui l'accompagnent sont très larges; si l'objet est une circonférence (bord de la monture de l'objectif par exemple), le passage d'une apparence à l'autre est graduel et frappant.

Il est donc, en résumé, possible de s'arranger pour que la profondeur du foyer de l'œil, pendant les observations, soit de l'ordre de 0.15 dioptries quelle que soit la longueur d'onde utilisée (1 dioptrie correspond à environ 0,4 mm) C'est là la limite maximum que l'on peut obtenir dans un pointé. Elle est certainement réduite si l'on opère comme il est indiqué ci-dessous et si l'on effectue des séries de pointés. Nous pensons, d'après nos expériences, que l'on peut admettre que  $dx$  est déterminé avec une précision de l'ordre de 0,01 à 0,02 mm. si l'éclairement de la rétine est suffisant.

Occupons-nous maintenant de l'accommodation. Supposons que l'on ne la paralyse pas. Il est difficile d'empêcher qu'elle varie plus ou moins brusquement, ce qui introduit dans les mesures de  $dx$  des erreurs non tolérables. Nous avons obtenu, en pratique, des séries très concordantes en opérant comme suit. On visse la lentille extérieure nettement trop loin. On dévisse alors lentement jusqu'au moment où la netteté disparaît. On conçoit que dans ces conditions, avec un certain entraînement, l'accommodation « file » jusqu'à une limite qui correspond au punctum remotum pratique de l'œil en expérience.

Nous avons signalé déjà l'importance d'une brillance suffisante pour le champ que l'on regarde. On dispose actuellement de sources monochromatiques assez intenses pour satisfaire à cette condition.

6. *Résultats des mesures.* — Nous avons fait un certain nombre de déterminations de  $dx$  en nous servant d'un spectrophotomètre de König-Martens complété comme il est dit plus haut. Les caractéristiques du système optique employé sont très sensiblement celles qui ont été données au paragraphe 2. Nous regardions le bord de l'objectif. Voici les résultats obtenus, exprimés en centième de mm.

|           |        |        |        |        |        |        |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\lambda$ | Cd 644 | Hg 578 | Hg 546 | Cd 509 | Cd 480 | Hg 436 |
| $dx$      | 0      | 8      | 14     | 24     | 33     | 51     |

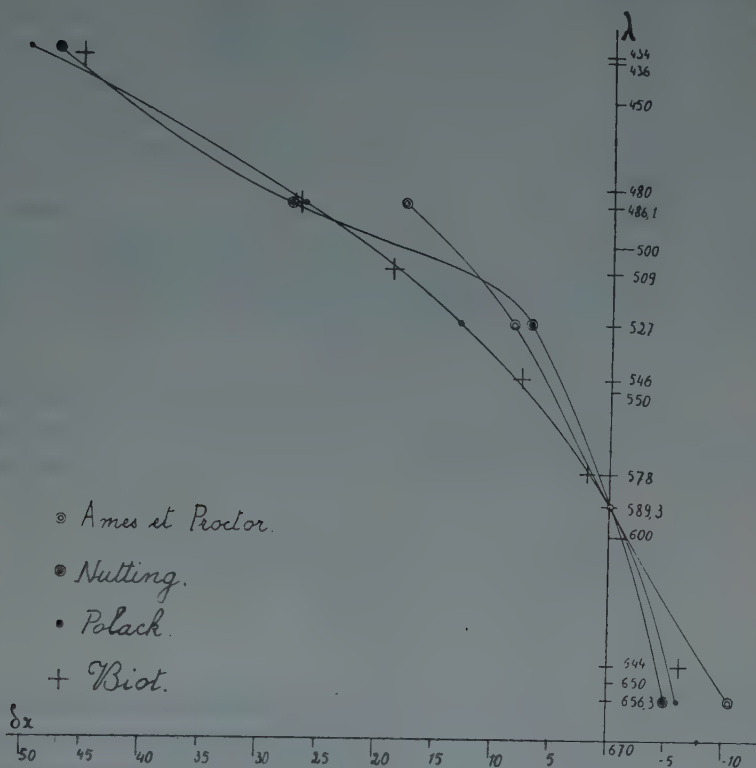
Ces résultats sont reportés sur la fig. 2 (courbe 4).

7. *Discussion des résultats.* — Nous avons représenté sur la figure 2 outre nos propres résultats, ceux de Nutting (courbe 2), de Ames et Proctor (courbe 1), de Polack (courbe 3), en supposant que le foyer à partir duquel on mesure les  $dx$  n'est pas celui qui correspond à la radiation C, mais celui qui correspond à la radiation D, radiation moyenne pour laquelle sont donnés les indices des milieux de l'œil, dans les publications relatives à ces questions.

D'après l'allure des courbes (1) et (2) il semble bien que les résultats de Nutting indiquent une dispersion trop faible dans l'intervalle C à E, ceux de Ames et Proctor dans l'intervalle E à F. Les nôtres par contre ont l'allure de ceux du Dr Polack et en sont voisins. Les déterminations devraient être reprises pour lever définitivement les doutes qui peuvent encore subsister.

Une question se pose. Comment convient-il d'expliquer la dispersion observée ? Les observations sont faites sur l'œil vivant. N'y a-t-il pas, quand on passe d'une radiation à l'autre au cours de l'expérimentation de légers changements involontaires de l'accommoda-

tion malgré les précautions prises ? L'épaisseur de la rétine et en particulier la longueur des cônes fovéaux (environ 0.04 mm.) n'inter-



vient-elle pas dans une certaine mesure ? Ou bien faut-il attribuer les valeurs observées aux seules propriétés dispersives des milieux réfringents du système optique de l'œil ?

Nous plaçant dans cette dernière hypothèse, nous avons recherché, en détail pour le cristallin, quelle devrait être la répartition des indices des milieux de l'œil dans le spectre pour que l'œil possède la dispersion des foyers que nous avons observée. Nous avons admis que les indices de l'humeur aqueuse correspondent aux dispersions partielles mesurées par Polack (§ 1) et que ces mêmes dispersions partielles, pour le corps vitré et la cornée soient respectivement égales et proportionnelles à celles de l'humeur aqueuse. En fait, nous avons admis que l'humeur aqueuse, la cornée et le corps vitré possèdent le même  $v$ .

Pour effectuer les calculs nous nous sommes basés sur les carac-

téristiques de l'œil type de Tscherning <sup>(1)</sup> que nous reproduisons ci-dessous.

|                            |                         |
|----------------------------|-------------------------|
| $R_1 = + 7.98 \text{ mm.}$ | $d_1 = 1.15 \text{ mm}$ |
| $R_2 = + 6.22 \text{ —}$   | $d_2 = 2.39 \text{ —}$  |
| $R_3 = + 10.20 \text{ —}$  | $d_3 = 4.06 \text{ —}$  |
| $R_4 = - 6.17$             |                         |
| $n_{1D} = 1.37700$         |                         |
| $n_{2D} = 1.33650$         |                         |
| $n_{3D} = 1.42000$         |                         |
| $n_{4D} = 1.33650$         |                         |

Dans ces conditions, pour reproduire la dispersion des foyers que nous avons observée, il suffit de prendre pour indices moyens du cristallin ceux qui sont donnés par la relation

$$n = 1.40167 + \frac{0.87099}{\lambda - 183.31} \quad (5)$$

dans laquelle  $0.87099$  représente le nombre dont le logarithme vaut  $0.87099$ . Cette formule fournit pour les indices les valeurs suivantes :

|    | $\lambda$ | $n$     |
|----|-----------|---------|
| C  | 656.3     | 1.41738 |
| D  | 589.3     | 1.41997 |
| E  | 527       | 1.42329 |
| F  | 486.1     | 1.42821 |
| G' | 434       | 1.43131 |

qui reproduisent à moins de un demi-centième de mm. près les valeurs observées par nous pour  $dx$ , en conservant pratiquement à la distance focale pour la radiation D la valeur adoptée par Tscherning, soit 22 mm., 89.

A ces valeurs de l'indice correspond une valeur de la constringence  $v = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$  égale à 47.6, nettement plus faible que celle qui a été adoptée par Polack (52) mais parfaitement acceptable. Il existe en effet bon nombre de corps organiques dont l'indice moyen, voisin de 1.42, correspond à une valeur de  $v$  voisine de celle que nous avons calculée.

Le fait, d'ailleurs, que les indices que nous trouvons devoir exister dans le cristallin pour reproduire les valeurs observées de  $dx$  sont représentables par une formule telle que (5), sans être un argument décisif, est certainement en faveur de la possibilité d'une répartition

(1) TSCHERNING. Leçons d'optique physiologique. Paris, 1898, p. 24.

effective des indices du cristallin dans le spectre conformément aux valeurs qu'elle fournit. En effet cette formule est du type de la formule de Cornu qui permet de représenter avec une précision élevée, ainsi que l'on sait <sup>(1)</sup>, les indices de la majorité des corps transparents dans un intervalle de longueurs d'ondes limité.

En définitive, les valeurs que nous avons observées pour  $dx$  peuvent parfaitement s'expliquer par une répartition plausible dans le spectre des indices du cristallin sans qu'il soit nécessaire de modifier ces valeurs ainsi que l'a fait Lapicque dans son travail cité.

Notons qu'il est vraisemblable que les valeurs de la dispersion que nous avons adoptées pour la cornée et le corps vitré ne sont pas exactes. Il se peut que leurs vraies valeurs interviennent aussi, surtout celles du corps vitré, pour agir dans le même sens que celle du cristallin, dont l'effet est cependant prépondérant. Il serait utile, que malgré la difficulté des mesures, des recherches expérimentales soient entreprises pour déterminer ces dispersions.

---

#### EVALUATION DU NOMBRE DE COULEURS RÉELLES COLORIMÉTRIQUEMENT DISTINCTES

par M. A. BIOT.

---

1. *Le problème.* — Soit un ensemble de trois couleurs de référence indépendantes — c'est-à-dire telles que l'on ne peut reproduire l'une d'elles par un mélange convenable des deux autres —  $(C_1)$ ,  $(C_2)$ ,  $(C_3)$ , et une couleur de base  $(C_4)$  telle que l'on ne peut la reproduire par un mélange de deux des précédentes. Cet ensemble définit le système colorimétrique  $(C_1 C_2 C_3, C_4)$  et permet la définition des quantités unitaires des couleurs de référence. Soit maintenant une couleur  $(C)$  physiquement possible ou réelle. L'expérience montre qu'il est toujours possible de reproduire cette couleur par un mélange en proportions convenables des couleurs de référence. De sorte que trois nombres  $c_1, c_2, c_3$  — un d'entre eux ou plusieurs pouvant être négatif — satisfaisant à la condition

$$c_1 + c_2 + c_3 = 1$$

---

(<sup>1</sup>) Voir par exemple : A. BIOT. Une formule empirique nouvelle pour la représentation des indices de réfraction. *Ann. Soc. Sc. Brux.*, LII, série B, 1<sup>re</sup> partie, (1932), 177.



peuvent mesurer la couleur (C), ces nombres représentant les nombres d'unités des couleurs de référence avec lesquels on peut reproduire (C). Ils sont appelés les coefficients trichromatiques ou les coordonnées de (C) dans le système  $(C_1 C_2 C_3, C_4)$ . A toute couleur réelle correspond dans  $(C_1 C_2 C_3, C_4)$  un ensemble de trois coordonnées. Mais à un ensemble de trois coordonnées peuvent correspondre ce que nous appelons des couleurs différentes : un brun pourra avoir les mêmes coordonnées qu'un certain orangé. On peut toujours, toutefois, passer de l'une de ces couleurs à l'autre par un simple changement dans l'intensité des faisceaux qui les définissent sans agir sur la composition spectrale de ces faisceaux. Dans cette note nous aurons seulement en vue des couleurs réelles colorimétriquement distinctes c'est-à-dire possédant des coordonnées différentes.

Avant de préciser encore l'énoncé du problème que nous voudrions essayer de résoudre, remarquons qu'il existe autant de systèmes colorimétriques que d'ensemble de 4 couleurs indépendantes au sens que nous avons donné plus haut. Les coordonnées d'une couleur étant connues dans un système il est possible de les calculer dans tout autre système par de simples formules algébriques si l'on connaît par exemple les coordonnées des couleurs de référence et de base du second système dans le premier ou inversement.

Précisons maintenant notre énoncé. Il est commode pour cela de recourir à la représentation géométrique habituelle des couleurs. On sait que celle-ci se réalise à l'aide du « triangle des couleurs ». Ce triangle est équilatéral et en ses sommets sont représentés les couleurs de référence  $(C_1)$ ,  $(C_2)$ ,  $(C_3)$ , en son centre de gravité la couleur de base  $(C_4)$ . L'ensemble des couleurs réelles par ailleurs est représenté à l'intérieur d'une courbe formée, d'une part par le lieu continu des points qui correspondent aux couleurs spectrales — le lieu spectral — et, d'autre part, étant donné que cette courbe n'est pas fermée, par la droite qui en joint les extrémités. La courbe ainsi définie présente l'aspect d'un triangle dont deux côtés seraient convexes et qui est situé d'une manière déterminée par rapport au triangle des couleurs. L'ensemble des points du plan situés en dehors du triangle curviligne représente les couleurs irréelles. En particulier, les sommets du triangle des couleurs peuvent correspondre à des couleurs irréelles. Et l'on s'arrange en général pour que les couleurs dites « blanches » soient représentées dans le voisinage du centre de gravité de ce triangle. Si  $(C_B)$  est une telle couleur, le triangle dont les sommets sont  $C_B$  (qui représente  $(C_B)$ ) et les extrémités du lieu spectral renferme les « pourpres » relatifs à  $(C_B)$ .

Ceci posé, soit un observateur qui n'est aveugle à aucun groupe de couleurs et qui dispose d'un photomètre. Supposons qu'il éclaire un des champs de l'instrument par la couleur qui correspond à la radiation monochromatique  $\lambda = 380 \text{ m}\mu$  (la couleur  $\lambda = 380 \text{ m}\mu$  pour faire court), et l'autre champ par la couleur spectrale qui correspond à une longueur d'onde voisine de  $380 \text{ m}\mu$  et de manière que : 1<sup>o</sup> la différence des couleurs est tout juste perceptible; 2<sup>o</sup> l'intensité lumineuse des deux champs paraît la même. L'observateur peut opérer de la sorte de proche en proche tout le long de lieu spectral qu'il partagera ainsi en échelons de couleur. Il pourra ensuite déterminer une seconde courbe plus ou moins parallèle au lieu spectral, qu'il partagera aussi en échelons et telle que la distance entre les deux courbes correspond aussi à un échelon suivant cette direction. En opérant de la sorte de proche en proche la « région réelle » se trouvera divisée en surfaces élémentaires dont les points correspondent à des couleurs telles que l'observateur ne percevra entre elles aucune différence. Le nombre de ces surfaces est précisément le nombre des couleurs que nous voudrions déterminer. En raison de la nature des données expérimentales nous déterminerons à part le nombre des pourpres — que nous définirons par rapport à la couleur du corps noir à  $4800^\circ \text{ K}$  — et le nombre des autres couleurs, en commençant d'ailleurs par celles-ci.

Il convient de remarquer cependant que, posé de la sorte, le problème dont il est question ici, c'est-à-dire la détermination du nombre de couleurs réelles colorimétriquement distinctes, prend un aspect restrictif. Supposons en effet qu'un observateur « normal » effectue à l'aide d'un colorimètre trichromatique, la mesure d'un nombre très élevé de couleurs uniformément réparties dans la région réelle du plan en prenant toutes les précautions possibles pour obtenir une précision maximum. Comparant les deux modes expérimentaux de discrimination des couleurs à ce que l'on peut faire en photométrie, on voit que le second mode que nous venons d'indiquer doit conduire à établir dans le plans des couleurs un réseau plus serré des courbes limitatrices des surfaces élémentaires que le premier, donc à un plus grand nombre de celles-ci. Si l'on suppose plus ou moins arbitrairement que le second mode de procéder conduit à partager uniformément chaque surface élémentaire obtenue par le premier en dix nouvelles surfaces plus petites, il faudra aussi multiplier par 10, dans la seconde hypothèse, les nombres que nous allons trouver.

2. *La méthode.* — Les données expérimentales ont été rassemblées

par Judd <sup>(1)</sup> dans un travail auquel nous prions le lecteur de se reporter pour la bibliographie et qui a pour but la recherche d'un système colorimétrique tel que dans sa représentation géométrique la distance entre deux points quelconques du plan est proportionnelle au nombre d'échelons de couleur que l'on peut distinguer entre ces deux points. Dans un tel triangle les surfaces élémentaires dont il est question ci-dessus au n° 1 ont évidemment même forme et même surface, et le rapport de l'aire de la surface réelle du plan ou d'une portion de cette surface à celle d'une surface élémentaire exprime soit le nombre total des couleurs, soit le nombre de couleurs représentées dans la portion considérée. On trouvera une approximation suffisante en considérant les surfaces élémentaires comme de petits hexagones formés par des parallèles aux côtés du triangle des couleurs; ces hexagones remplissent d'ailleurs toute la surface considérée. Leur grandeur est fixée par la valeur du double de leur apothème, qui représente la distance uniforme séparant deux couleurs tout juste distinctes.

Le triangle effectivement proposé par Judd satisfait approximativement à la condition qu'il s'était fixée. Il servira de base à nos évaluations. Celles-ci, toutefois, seront dépendantes, en ce qui concerne leur précision, des deux inconvénients suivants dont est affecté le dit triangle : 1° à une distance mesurée dans son plan peut correspondre un nombre d'échelons qui va parfois du simple au double; 2° les observations expérimentales sur lesquelles il repose ne s'étendent pas aux couleurs pourpres que nous traiterons à part pour cette raison. Nous verrons qu'il est possible néanmoins d'arriver par deux procédés différents à des nombres suffisamment concordants pour estimer satisfaisants les résultats obtenus.

3. *Quelques propriétés du triangle de Judd.* — Représentons par l'unité la longueur du côté. La surface totale du triangle vaut 0.433. Par une intégration graphique on trouve que l'aire de la région réelle vaut 0.178. Enfin l'aire occupée par les pourpres relatifs à la couleur du corps noir à 4800° K vaut 0.120. Il reste pour les autres couleurs  $0.178 - 0.120 = 0.058$ .

Il résulte de ces valeurs que le nombre des pourpres serait bien plus considérable que celui des autres couleurs. On peut se demander s'il en est bien ainsi.

---

<sup>(1)</sup> D. B. JUDD. A Maxwell triangle yielding uniform chromaticity scales. *Journ. Opt. Soc. America*, 25 (1935) 24-35.

4. *Première évaluation.* — Evaluons d'abord le nombre de couleurs qui ont effectivement une longueur d'onde dominante, c'est-à-dire celles qui sont représentées sur un segment de droite compris entre le point 4800° K et le lieu spectral. Ces couleurs sont les couleurs non pourpres. Nous nous servirons pour cela des résultats expérimentaux relatifs à : 1° la sensibilité chromatique le long du spectre (Judd, fig. 2); 2° la sensibilité chromatique à un changement de longueur d'onde pour une pureté donnée (Judd, fig. 3); 3° au nombre d'échelons chromatiques compris entre le lieu spectral et le point 4800° K (Judd, fig. 7). Il suit des résultats 1° que l'on peut distinguer dans un spectre pur environ 130 couleurs différentes; des résultats 2° que ce nombre d'échelons varie peu avec la pureté tant que celle-ci n'est pas plus petite que 0.2 ou 0.3; des résultats 3° enfin que l'on peut prendre en moyenne égal à 20 le nombre d'échelons de couleur entre le lieu spectral et le point 4800° K.

Dans ces conditions le nombre des couleurs non pourpres peut s'évaluer à

$$130 \times 0,7 \times 20 = 1800 \text{ environ}$$

chacun des facteurs, tenant compte, dans l'ordre, des résultats indiqués plus haut.

Il en résulte que le nombre total des couleurs distinctes au sens restreint indiqué plus haut et en admettant la validité du triangle de Judd vaut

$$1800 \times \frac{0.178}{0.058} = 5500 \text{ environ.}$$

5. *Seconde évaluation.* — Ce second mode d'évaluation, en principe moins exact que le précédent, fournit cependant une valeur qui confirme la précédente. Nous le baserons exclusivement sur la discrimination des couleurs en trois points du lieu spectral, à savoir  $\lambda = 480 \text{ m}\mu$ ,  $\lambda = 530 \text{ m}\mu$ ,  $\lambda = 580 \text{ m}\mu$ .

Nous allons déterminer d'abord, en nous servant des résultats expérimentaux (Judd, fig. 2) et du triangle de Judd, l'apothème de l'hexagone élémentaire.

Pour  $\lambda = 480 \text{ m}\mu$ , le pouvoir discriminatoire de l'œil correspond à  $1 \text{ m}\mu$ . Dans le triangle de Judd la longueur correspondante (2 apothèmes) vaut 0,0112. Mais en cet endroit (Judd, fig. 2) le triangle indique une discrimination deux fois trop élevée. La longueur qui y représente  $1 \text{ m}\mu$  est deux fois trop grande. La valeur que nous devons adopter pour le double de l'apothème sera donc 0,0056.



Pour  $\lambda = 530 \text{ m}\mu$ , le nombre correspondant est 0.0072; et, pour  $\lambda = 580 \text{ m}\mu$ , il vaut 0.0062,.

On prendra, en moyenne,  $\frac{0.0056 + 0.0072 + 0.0062}{3} = 0.0063$ .

Le rapport de l'aire de la surface des couleurs non pourpres à celle de l'aire élémentaire vaut  $\frac{0.058 \times 4}{0.000138} = 1700$  environ.

Le nombre total des couleurs, sous les réserves et conditions émises au n° 4 ci-dessus, vaut donc 5200 environ. Il s'agit des couleurs colorimétriquement distinctes, au sens étroit.

6. *Remarque.* — Les considérations ci-dessus montrent, dans un cas particulier, quel peut être l'intérêt du triangle de Judd. Mais elles mettent également en évidence certaines des objections que l'on pourrait apporter contre son emploi général en remplacement du triangle international XYZ. On remarquera, en particulier, que le triangle de Judd conduit à admettre l'existence d'un nombre proportionnellement élevé de pourpres. Nous allons étudier cette question séparément.

7. *Évaluation indépendante du nombre de pourpres.* — Nous avons indiqué au numéro 4 ci-dessus, que le nombre de couleurs pures distinctes, observables par conséquent dans un spectre, est de l'ordre de 130. On évalue par ailleurs à 20 le nombre des pourpres extérieurs, observés le long de la droite qui, dans un triangle des couleurs, réunit les points représentatifs des extrémités du spectre. Raisonnant comme au 4 ci-dessus et adoptant les mêmes facteurs, on trouve, pour le nombre de pourpres distincts

$$\frac{1800 \times 20}{130}$$

soit seulement 280. Adoptons 300.

Il suit de là que l'on peut admettre comme nombre total de couleurs effectivement distinctes (au sens étroit)

$$1800 + 300 = 2100.$$

Les indications du triangle de Judd, approximativement exactes dans le champ des couleurs non pourpres, ne le sont plus dans le domaine des pourpres. Il n'y a d'ailleurs rien d'étonnant à cela, étant donnée la nature des résultats expérimentaux qui ont servi de base à son établissement.



# Azéotropes homofonctionnels

PAR

MAURICE LECAT

Nous proposons de qualifier d'*homofonctionnel* tout système d'individus chimiques ayant les mêmes fonctions; dans le cas contraire, le système sera dit *hétérofonctionnel*.

La parenté entre constituants peut être plus ou moins étroite. Elle est aussi étroite que possible dans des couples tels que méthane-éthane, acétone-méthyléthylcétone, aniline-toluidine. Elle l'est moins, dans le système hexane-benzène. Dans les couples éthanol-glycérol, acétate de propyle-oxalate de méthyle, un monol est apparié à un triol et un monoester à un biester. Pareils systèmes sont, en quelque sorte, homofonctionnels *au sens large*.

Les systèmes homofonctionnels, même *au sens strict*, peuvent être azéotropiques. Sydney YOUNG enseignait, encore en 1922 <sup>(1)</sup>, que l'azéotropie est impossible en cas de parenté chimique étroite entre les constituants. C'est inexact; nous l'avons montré et expliqué en '26, notamment sur le couple éthanamide-propanamide <sup>(2)</sup>.

Depuis 1918, nous avons fait connaître une petite trentaine d'azéotropes homofonctionnels orthobares <sup>(3)</sup>. Ici, nous en colligeons 99, savoir : 17 d'alcools, 3 d'amines, 58 d'esters, 16 d'halogénures, 4 d'oxydes et 1 de phénols. Avec le système précité (formé d'amides), cela fait exactement 100. Il n'y en a que 4 négatifs. Or, on sait que, si les couples sont hétérofonctionnels, c'est dans la proportion d'environ 10 ou 11 p. c. des cas que se présente la négativité azéotropique. La communauté de fonction lui est donc nettement défavorable.

Cette conclusion est corroborée par la positivité de tous les azéotropes connus formés de deux hydrocarbures <sup>(4)</sup>. Nous ne les consignons pas ici, les réservant à un autre travail.

Des 17 azéotropes formés de deux *alcools*, 4 seulement sont constitués de monols, avec 1025 comme écart à majeur. Les 13 autres contiennent l'éthanediol, et, avec le linalol, à atteint 1502.

---

(1) Distillation Principles and Processes, London, Macmillan, 1922, p. 34, 46.

(2) Cf. l'Azéotropisme, particulièrement des systèmes binaires à constituants chimiquement voisins, *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 183 (1926), p. 880.

(3) La Tension de vapeur des Mélanges liquides, l'Azéotropisme, Bruxelles, M. Jamertin, 1918, passim; Traité de Chimie organique, sous la direction de V. GRIGNARD, t. I, Paris, Masson, 1935, p. 166-168; Azéotropes de l'uréthane et autres azéotropes, *Bull. Cl. Sc. Acad. R. Belg.*, (5) 29 (1943), p. 280, 287, 288. Voir aussi nos autres travaux, indiqués dans la Bibliographie de l'Azéotropisme, Bruxelles, Jamertin, t. I, 1932, p. 39-41, t. II, 1942, p. 43-44.

(4) Quelques-uns sont mentionnés dans le Traité de Chimie (*l. c.*), p. 167.

Les *amines* donnent 3 azéotropes, dont un négatif : aniline-benzylamine [32], de  $\delta = -0,55$ .

Les *esters* constituent une famille très nombreuse et nous avons pu déterminer 58 systèmes azéotropiques constitués de deux de ces corps. Il en est 16 qui contiennent *un* ester d'acide minéral; un seul, *deux* pareils esters. D'autre part, il y a un biester dans 38 systèmes, un pluriester dans 5 autres. Il n'y a donc que 15 azéotropes (soit 25 p. c.) formés de deux esters monovalents. Dans 11 systèmes — se trouvant tous parmi les 38 contenant un biester — l'écart atteint ou dépasse 3°; l'un d'eux atteint même 3°95 [58].

Avec les *halogénures*, l'écart majeur atteint 3°1 [148]. Ce système présente un intérêt spécial, car un constituant, le diiodométhane, qui se décompose à bouillir isolé — ce que marque l'astérisque —, distille cependant inaltéré — ou très à peu près — dans l'azéotrope <sup>(1)</sup>. Sont négatifs 3 azéotropes d'halogénures, dont un constituant est un dérivé trihalogéné du méthane [150-152]. Le plus grand écart est — 1°0.

Nous colligeons aussi des systèmes quasi-azéotropiques (cas-limite d'azéotropie à  $\delta$  nul) et différents cas de zéotropie. Ce qui fait, au total, 180 systèmes.

Dans les tableaux, le classement des systèmes procède par élévation du p. éb. Quant à l'objet des diverses colonnes, voir, au besoin, nos travaux antérieurs.

Faute de quantité suffisante de produit, il est arrivé, malheureusement, que des déterminations de constantes azéotropiques n'ont pu être achevées. A titre provisoire d'approximation utile, on en indique une borne, supérieure ou inférieure (par les signes < ou >).

ABRÉVIATIONS : M. = méthyle, P. ou prop. = propyle.

#### ALCOOLS

*Cas de zéotropie fortement positive* : les 2 systèmes de nos « listes » XIII [219], IV [84]; et les 2 systèmes : éthanediol (197,4) ou terpinéol  $\alpha$  (218,85) et glycérol (290,5). [1-4]

*Cas de zéotropie moyennement positive* :

| A                 | B              | Éb.A   | Éb.B  | $\Delta$ | Mixt.    |     |
|-------------------|----------------|--------|-------|----------|----------|-----|
| Isobutyl carbinol | Éthanediol     | 131,35 | 197,4 | 66,05    | 48 : 3,2 | [5] |
| Benzylcarbinol    | Glycérol       | 219,4  | 290,5 | 71,1     | 81 : 2,0 | [6] |
| Citronellol       | Phénylpropanol | 224,4  | 235,6 | 11,2     | 90 : 0,6 | [7] |
| Phénylpropanol n. | Glycérol       | 235,6  | 290,5 | 54,9     | —        | [8] |

*Cas de zéotropie idéale* : Isopropanol (82,42) et butanol 3° (82,45); propanol (97,2) et butanol 2° (99,5); ainsi que les 4 systèmes de nos listes : XII [252a], IV [72], III [117] et I [3]. [9-14]

(1) Cf. Azéotropes orthobares divers, *C. R.*, 222 (1946), mars, p. 733. Une cinquantaine de pareils « azéotropes d'un nouveau genre », mais hétérofonctionnels, sont colligés dans un travail présenté, le 4 mai 1946, à l'Académie R. de Belgique, en destination du *Bull. Cl. Sciences*.

| A                  |  | B                  |  | Éb. A  | Éb. B  | $\Delta$ | Éb. Az. | $\delta$ | % A  | M                   |
|--------------------|--|--------------------|--|--------|--------|----------|---------|----------|------|---------------------|
| Alcool allylique   |  | Propanol-1         |  | 96,85  | 97,2   | 0,35     | 96,73   | 0,12     | 74   | 50 : 0,5 [15]       |
| Heptanol-1         |  | Éthanediol         |  | 176,15 | 197,4  | 21,25    | 174,1   | 2,05     | 83   | 80 : 1,5 [16]       |
| Octanol-2          |  | "                  |  | 180,4  | "      | 17,0     | 175,55  | 4,85     | 79   | 79 : 1,6 [17]       |
| Octanol-1          |  | "                  |  | 195,2  | "      | 2,2      | 184,35  | 10,85    | 63,5 | 50 : 2,3 [18]       |
| Éthanediol         |  | Linalol            |  | 197,4  | 198,6  | 1,2      | 182,2   | 15,2     | 40   | 40 : -- 1,8 [19]    |
| "                  |  | Phénylcarbinol     |  | "      | "      | 7,85     | 193,35  | 4,05     | 53,5 | 52 : 1,7 [20]       |
| "                  |  | Terpinéol $\beta$  |  | "      | 205,25 | 13,1     | 188,4   | 9,0      | 50   | -- [21]             |
| "                  |  | Bornéol            |  | "      | 210,5  | 17,6     | 189,25  | 8,15     | 54,2 | $\xi_c = 99$ [22]   |
| "                  |  | Menthol            |  | "      | 215,0  | 18,9     | 188,55  | 8,85     | 51,5 | $\xi_c = 17,6$ [23] |
| "                  |  | Terpinéol $\alpha$ |  | "      | 216,3  | 21,45    | 189,55  | 7,85     | 56   | 50 : 1,4 [24]       |
| "                  |  | Benzylcarbinol     |  | "      | 218,85 | 22,0     | 194,4   | 3,0      | 69   | 69 : 0,65 [25]      |
| "                  |  | Citronellol        |  | "      | 219,4  | 27,0     | 193,5   | 3,9      | 63   | 63 : 2,2 [26]       |
| "                  |  | Géranol            |  | "      | 224,4  | 32,2     | 194,65  | 2,75     | 67,5 | 50 : 2,5 [27]       |
| "                  |  | Phénylpropanol n.  |  | "      | 229,6  | 38,2     | 195,5   | 1,9      | 75   | 50 : 1,0 [28]       |
| Phénylcarbinol     |  | Bornéol            |  | 205,25 | 215,0  | 9,75     | 205,07  | 0,18     | 85,8 | $\xi_c = -- 8$ [29] |
| Menthol            |  | Benzylcarbinol     |  | 216,3  | 219,4  | 3,1      | 215,05  | 1,25     | 70   | $\xi_c = 35$ [30]   |
| Terpinéol $\alpha$ |  | "                  |  | 218,85 | "      | 0,55     | 217,85  | 1,0      | 67   | 67 : 1,4 [31]       |

Le système [19] offre une particularité remarquable et exceptionnelle : un abaissement azéotrope très fort (15-2), malgré une très notable élévation de température (1-8) à la mixtion.

## AMINES

## Azéotropes :

|               |                           |        |       |      |        |       |      |                |
|---------------|---------------------------|--------|-------|------|--------|-------|------|----------------|
| Aniline       | Benzylamine               | 184,35 | 185,0 | 0,65 | 185,55 | -0,55 | 44   | 67 : -1,7 [32] |
| "             | <i>o</i> -Diméthyltoluid. | "      | 185,3 | 0,95 | 180,55 | 3,8   | 51,5 | 80 : 0,7 [33]  |
| Métatoluidine | Éthylaniline              | 203,05 | 205,5 | 2,45 | 202,95 | 0,1   | 89   | 10 : 0,4 [34]  |

## Systèmes zéotropiques :

|                             |                |        |        |      |                                       |               |
|-----------------------------|----------------|--------|--------|------|---------------------------------------|---------------|
| Diméthylaniline             | Méthylaniline  | 194,15 | 196,25 | 2,1  | Zéotropie moyen <sup>+</sup> positive | 90 : 0,2 [35] |
| <i>o</i> -Diméthyltoluidine | Orthotoluidine | 185,3  | 200,3  | 15,0 | Zéotropie ~ idéale                    | 90 : 0,1 [36] |
| Méthylaniline               | "              | 196,25 | "      | 4,05 | "                                     | 90 : 0,3 [37] |

ESTERS

| A                   | B                     | Éb.A   | Éb.B   | Δ    | Éb.Az.  | δ     | Conc.A | M        |      |
|---------------------|-----------------------|--------|--------|------|---------|-------|--------|----------|------|
| Nitrite de propyle  | Formiate d'éthyle     | 47,75  | 54,15  | 6,4  | 47,4    | 0,35  | 88     | 50 : 1,7 | [38] |
| Nitrite d'isobutyle | Borate de méthyle     | 67,1   | 68,7   | 1,6  | < 66,9  | > 0,2 | —      | —        | [39] |
| »                   | Formiate isoprop.     | »      | 68,8   | 1,7  | 65,5    | 1,6   | 60     | 50 : 1,5 | [40] |
| Borate de méthyle   | »                     | 68,7   | »      | 0,1  | < 67,0  | > 0,7 | < 58   | —        | [41] |
| Acétate d'éthyle    | Nitrite de butyle     | 77,1   | 78,2   | 1,1  | 76,3    | 0,8   | 71     | 75 : 1,3 | [42] |
| Nitrite de butyle   | Propionate de M.      | 78,2   | 79,85  | 1,65 | 77,7    | 0,5   | 88     | 50 : 1,5 | [43] |
| »                   | Formiate d'allyle     | »      | 80,0   | 1,8  | < 77,0  | > 1,2 | < 70   | —        | [44] |
| »                   | Formiate de prop.     | »      | 80,85  | 2,65 | 76,8    | 1,4   | 65     | 80 : 1,0 | [45] |
| Nitrite d'isoamyle  | Formiate d'isobutyle  | 97,15  | 98,2   | 1,05 | 95,5    | 1,65  | 57     | 50 : 1,5 | [46] |
| Acétate d'isobutyle | Borate d'éthyle       | 117,4  | 118,6  | 1,2  | 117,0   | 0,4   | 63     | 60 : 0,9 | [47] |
| Borate d'éthyle     | Butyrate d'éthyle     | 118,6  | 121,5  | 2,9  | 117,6   | 1,0   | 65     | 57 : 0,8 | [48] |
| Propionate propyle  | Nitrate d'isobutyle   | 123,0  | 123,5  | 0,5  | < 121,7 | > 1,3 | < 59   | —        | [49] |
| Nitrate d'isobutyle | Formiate isoamyle     | 123,5  | 123,8  | 0,3  | < 122,0 | > 1,5 | > 54   | —        | [50] |
| Isobutyrr.isobutyle | Acétate d'amyle n.    | 148,6  | 148,8  | 0,2  | < 148,5 | > 0,1 | < 90   | 90 : 0,1 | [51] |
| »                   | Nitrate isoamyle      | »      | 149,75 | 1,15 | < 147,5 | > 1,1 | > 60   | —        | [52] |
| Nitrate d'isoamyle  | Caproate méthyle      | 149,75 | 149,8  | 0,05 | 148,5   | 1,25  | 55     | —        | [53] |
| Isovalér. propyle   | Oxalate méthyle       | 155,7  | 164,45 | 8,75 | < 154,5 | > 1,2 | < 80   | —        | [54] |
| Butyr. isobutyle    | »                     | 156,9  | »      | 7,55 | < 155,5 | > 1,4 | < 77   | —        | [55] |
| Propion. isoamyle   | »                     | 160,7  | 164,45 | 3,75 | 157,5   | 3,2   | 62     | —        | [56] |
| »                   | Diacét. éthylidène    | »      | 168,5  | 7,8  | 159,3   | 1,4   | 77     | 50 : 2,2 | [57] |
| Oxalate méthyle     | Butyrate butyle       | 164,45 | 166,4  | 1,95 | 160,5   | 3,95  | 58     | —        | [58] |
| »                   | Caproate d'éthyle     | »      | 167,7  | 3,25 | 161,0   | 3,45  | 60     | —        | [59] |
| »                   | Isobutyrr. d'isoamyle | »      | 169,8  | 4,35 | 161,0   | 3,45  | 65     | —        | [60] |
| »                   | Isovalér. isoamyle    | »      | 171,2  | 6,75 | 162,2   | 2,25  | 70     | —        | [61] |
| Butyr. de butyle    | Diacét. éthylidène    | 166,4  | 168,5  | 2,1  | 163,5   | 2,9   | 63     | 75 : 1,7 | [62] |
| Caproate d'éthyle   | »                     | 167,7  | »      | 0,8  | 164,0   | 3,7   | 55     | 50 : 2,4 | [63] |
| Diacét. éthylidène  | Isobutyrr. isoamyle   | 168,5  | 169,8  | 1,3  | 165,0   | 3,5   | 60     | 75 : 1,8 | [64] |
| »                   | Isovalér.isobutyle    | 171,2  | 171,2  | 2,7  | 165,5   | 3,0   | 65     | 50 : 2,3 | [65] |
| Silicate d'éthyle   | »                     | 168,8  | »      | 2,4  | 168,75  | 0,05  | 93     | —        | [66] |

| A                   | B                  | É.b.A  | É.b.B  | Δ     | É.b.Az. | δ     | Corc.A | M                     |      |
|---------------------|--------------------|--------|--------|-------|---------|-------|--------|-----------------------|------|
| Isovalér. isobutyle | Malonate méthyle   | 171,2  | 181,4  | 10,2  | <170,5  | >0,7  | <83    | —                     | [67] |
| Isovalér. de butyle | »                  | 177,6  | »      | 3,8   | 175,0   | 2,6   | 70     | —                     | [68] |
| »                   | Oxalate d'éthyle   | »      | 185,65 | 8,05  | 176,3   | 1,3   | 75     | 70 : 1,8              | [69] |
| »                   | Diacét. éthylène   | »      | 186,3  | 8,7   | <177,0  | >0,6  | <85    | 50 : 2,4              | [70] |
| Butyrate isoamyle   | Malonate méthyle   | 181,05 | 181,4  | 0,35  | <177,2  | >3,85 | <61    | —                     | [71] |
| »                   | Oxalate d'éthyle   | »      | 185,65 | 4,6   | 179,45  | 1,6   | 67,5   | 64 : 1,6              | [72] |
| »                   | Diacét. éthylène   | »      | 186,3  | 5,25  | 179,0   | 2,05  | 72     | 80 : 1,6              | [73] |
| Malonate méthyle    | Isovalér. isoamyle | 181,4  | 192,7  | 11,3  | <180,8  | >0,6  | >75    | —                     | [74] |
| Oxalate d'éthyle    | Heptate d'éthyle   | 185,65 | 188,7  | 3,05  | 183,0   | 2,65  | 60     | 70 : 1,7              | [75] |
| »                   | Isovalér. isoamyle | »      | 192,7  | 7,05  | 184,1   | 1,55  | 69     | 76 : 1,6              | [76] |
| »                   | Octoate méthyle    | »      | 192,9  | 7,25  | 184,2   | 1,45  | 70     | 70 : 1,7              | [77] |
| Diacét. éthylène    | Isovalér. isoamyle | 186,3  | 192,7  | 6,4   | 184,6   | 1,7   | 75     | 70 : 2,0              | [78] |
| Sulfate de méthyle  | »                  | 189,1  | »      | 3,6   | 185,8   | 3,3   | 63     | —                     | [79] |
| Isovalér. isoamyle  | Octoate méthyle    | 192,7  | 192,9  | 0,2   | 192,5   | 0,2   | 53     | 90 : 0,1              | [80] |
| Isovalér. isoamyle  | Fumar. méthyle     | 192,7  | 193,25 | 0,55  | 189,3   | 3,4   | 57     | ξ <sub>c</sub> = 83   | [81] |
| »                   | Succin. méthyle    | »      | 195,5  | 2,8   | 191,0   | 1,7   | 70     | 75 : 1,5              | [82] |
| »                   | Malonate éthyle    | »      | 199,35 | 6,65  | 191,75  | 0,95  | 70     | 50 : 2,1              | [83] |
| Octoate méthyle     | Maléate méthyle    | »      | 204,05 | 11,35 | 190,65  | 2,05  | 75     | 47 : 2,9              | [84] |
| »                   | Fumarate méthyle   | 192,9  | 193,25 | 0,35  | 189,4   | 3,5   | 54     | —                     | [85] |
| Malonate éthyle     | Malonate éthyle    | »      | 199,35 | 6,45  | 191,9   | 1,0   | 74     | 70 : 1,7              | [86] |
| »                   | Benzoate méthyle   | 199,35 | 199,4  | 0,05  | 198,7   | 0,65  | 56     | 69 : —0,5             | [87] |
| »                   | Formiate benzyle   | »      | 203,0  | 3,65  | <198,2  | >1,15 | —      | —                     | [88] |
| Benzoate méthyle    | Maléate méthyle    | 199,4  | 204,05 | 4,65  | 198,95  | 0,45  | 75     | 52 : 0,8              | [89] |
| Nonoate méthyle     | Succin. d'éthyle   | 213,8  | 217,25 | 3,45  | 212,5   | 1,3   | —      | —                     | [90] |
| Oxalate propyle     | Acétate benzyle    | 214,~  | 215,0  | 1,~   | <212,5  | >1,5  | —      | —                     | [91] |
| Acétate bornyle     | Phénylacét. éthyle | 227,6  | 228,75 | 1,15  | 226,6   | 1,0   | 56     | 90 : 0,7              | [92] |
| Benzoate propyle    | Carbon. isoamyle   | 230,85 | 232,2  | 1,35  | <230,8  | >0,05 | —      | 90 : 0,1              | [93] |
| Cinnam. méthyle     | Benzoate isoamyle  | 261,9  | 262,0  | 0,1   | 260,5   | 1,4   | 47,5   | ξ <sub>c</sub> = 15,8 | [94] |
| Oxalate isoamyle    | Cinnam. d'éthyle   | 268,0  | 272,0  | 4,0   | <267,5  | >0,5  | <79    | —                     | [95] |



*Cas de quasi-azéotropie positive :*

| A                  | B                    | Éb.A   | Éb.B   | $\Delta$ | M        |       |
|--------------------|----------------------|--------|--------|----------|----------|-------|
| Formiate méthyle   | Nitrite d'isopropyle | 31,7   | 40,1   | 8,4      | 90 : 0,9 | [96]  |
| Nitrate d'éthyle   | Carbon. méthyle      | 87,7   | 90,25  | 2,55     | —        | [97]  |
| Acétate propyle    | Butyr. méthyle       | 101,6  | 102,65 | 1,05     | 90 : 0,1 | [98]  |
| Butyrate butyle    | Silicate éthyle      | 166,4  | 168,8  | 2,4      | —        | [99]  |
| Isovalér. isobut.  | Oxalate d'éthyle     | 171,2  | 185,65 | 14,45    | 50 : 2,0 | [100] |
| Benzoate d'éthyle  | Acétate benzyle      | 212,5  | 215,0  | 2,5      | 94 : 0,1 | [101] |
| Phénylacét. éthyle | Benzoate propyle     | 228,75 | 230,85 | 2,1      | 84 : 0,3 | [102] |
| Benzoate butyle    | Succin. propyle      | 249,0  | 250,5  | 1,5      | —        | [103] |

*Cas de zéotropie fortement positive :*

|                     |                    |        |        |       |          |       |
|---------------------|--------------------|--------|--------|-------|----------|-------|
| Nitrite d'éthyle    | Formiate méthyle   | 17,4   | 31,7   | 14,3  | —        | [104] |
| Carbon. méthyle     | Isobutyrr. méthyle | 90,25  | 92,5   | 2,25  | 88 : 0,3 | [105] |
| Nitrate isobutyle   | Carbon. d'éthyle   | 123,5  | 126,5  | 3,0   | —        | [106] |
| Carbon. d'isobutyle | Succin. méthyle    | 190,3  | 195,5  | 5,2   | —        | [107] |
| Succin. méthyle     | Octoate éthyle     | 195,5  | 208,35 | 12,85 | —        | [108] |
| Maléate méthyle     | Benzoate éthyle    | 204,05 | 212,5  | 8,45  | 90 : 0,2 | [109] |
| Benzoate éthyle     | Phénylacét. méth.  | 212,5  | 215,3  | 2,8   | 90 : 0,2 | [110] |
| Succin. d'éthyle    | Acétate bornyle    | 217,25 | 227,6  | 10,35 | —        | [111] |
| »                   | Nonoate éthyle     | »      | 227,—  | 9,75  | 90 : 0,8 | [112] |
| Cinnam. d'éthyle    | Phtalate méthyle   | 272,0  | 283,2  | 11,2  | —        | [113] |

*Cas de zéotropie moyennement positive :*

|                      |                     |        |        |       |           |       |
|----------------------|---------------------|--------|--------|-------|-----------|-------|
| Formiate méthyle     | Nitrite propyle     | 31,7   | 47,75  | 16,05 | 90 : 0,7  | [114] |
| Nitrite isopropyle   | Formiate éthyle     | 40,1   | 54,15  | 14,05 | 80 : 1,0  | [115] |
| Nitrite propyle      | Acétate méthyle     | 47,75  | 56,95  | 9,2   | —         | [116] |
| Borate de méthyle    | Acétate d'éthyle    | 68,7   | 77,1   | 8,4   | —         | [117] |
| »                    | Nitrite de butyle   | »      | 78,2   | 9,5   | —         | [118] |
| Acétate isopropyle   | Nitrite isoamyle    | 89,5   | 97,15  | 7,65  | —         | [119] |
| Isobutyrr. méthyle   | »                   | 92,5   | »      | 4,65  | —         | [120] |
| Isovalér. méthyle    | Acétate d'isobutyle | 116,5  | 117,4  | 0,9   | 90 : 0,1  | [121] |
| Formiate isoamyle    | Carbonate éthyle    | 123,8  | 126,5  | 2,7   | 70 : 0,6  | [122] |
| Nitrate isoamyle     | Butyrate isobutyle  | 149,75 | 156,9  | 7,15  | —         | [123] |
| Malonate méthyle     | Oxalate d'éthyle    | 181,4  | 185,65 | 4,25  | —         | [124] |
| »                    | Diacét. éthylène    | »      | 186,3  | 4,9   | —         | [125] |
| Oxalate d'éthyle     | Fumarate méthyle    | 185,65 | 193,25 | 7,6   | —         | [126] |
| Diacét. éthylène     | »                   | 186,3  | »      | 6,95  | —         | [127] |
| Carbonate isobutyle  | Malonate d'éthyle   | 190,3  | 199,35 | 9,05  | 90 : -0,1 | [128] |
| Isovalér. d'isoamyle | Benzoate méthyle    | 192,7  | 199,4  | 6,7   | —         | [129] |
| Fumarate méthyle     | Malonate d'éthyle   | 193,25 | 199,35 | 6,1   | —         | [130] |
| »                    | Benzoate méthyle    | »      | 199,4  | 6,15  | —         | [131] |
| Benzoate méthyle     | Formiate benzyle    | 199,4  | 203,0  | 3,6   | 95 : 0,1  | [132] |
| Nonylate méthyle     | Fumarate éthyle     | 213,8  | 217,85 | 4,05  | —         | [133] |
| Acétate benzyle      | »                   | 215,0  | »      | 2,85  | 48 : 0,4  | [134] |
| »                    | Maléate d'éthyle    | »      | 223,3  | 8,3   | 80 : 0,2  | [135] |
| Succin. d'éthyle     | Phénylacét. éthyle  | 217,25 | 228,75 | 11,5  | —         | [136] |
| Fumar. d'éthyle      | Acétate bornyle     | 217,85 | 227,6  | 9,75  | —         | [137] |

On trouvera ailleurs ce qui concerne le cas de zéotropies légèrement positive, idéale ou négative.

# HALOGÉNURES

## Cas d'azéotropie positive :

| A                              | B                 | Éb. A  | Éb. B  | Δ    | Éb. Az. | δ    | % A | M                    |
|--------------------------------|-------------------|--------|--------|------|---------|------|-----|----------------------|
| Bromure d'éthyle               | Dichlorométhane   | 38,4   | 40,0   | 1,6  | 38,1    | 0,3  | 80  | [138]                |
| Dichlorométhane                | Iodure méthyle    | 40,0   | 42,5   | 2,5  | 39,8    | 0,2  | 79  | [139]                |
| Chlorure isobutyle             | Bromure d'allyle  | 68,85  | 70,5   | 1,65 | 68,75   | 0,1  | 85  | [140]                |
| Tétrachlorure C <sup>(1)</sup> | Chlorure éthylène | 76,75  | 83,45  | 6,7  | 75,55   | 1,2  | 79  | [141]                |
| Chlorure éthylène              | Trichloréthylène  | 83,45  | 86,9   | 3,45 | 82,6    | 0,85 | 82  | [142]                |
| Bromure isoamyle               | Perchloréthylène  | 120,65 | 121,0  | 0,35 | 119,25  | 1,4  | 52  | [143]                |
| Iodure d'isobutyle             | »                 | 120,8  | »      | 0,2  | 119,2   | 1,6  | 60  | [144]                |
| Bromure éthylène               | Chlorbenzène      | 131,65 | 131,75 | 0,1  | 130,05  | 1,6  | 59  | [145]                |
| Tétrachloréthane s.            | Bromoforme        | 146,2  | 149,5  | 3,3  | 145,5   | 0,7  | 55  | [146]                |
| Bromobenzène                   | Trichlorhydrine   | 156,1  | 156,85 | 0,75 | 155,6   | 0,5  | 70  | [147]                |
| Dichlorobenzène p.             | Iodure méthylène  | 174,4  | 181*   | >6,6 | 171,3   | 3,1  | 52  | [148] <sup>(2)</sup> |
| Dibromobenzène p.              | Phénylchloroforme | 220,25 | 220,9  | 0,65 | 219,6   | 0,65 | 72  | [149]                |

## Cas d'azéotropie négative :

|                     |                      |       |      |      |      |      |     |           |       |
|---------------------|----------------------|-------|------|------|------|------|-----|-----------|-------|
| Bromure isopropyle  | Chloroforme          | 59,4  | 61,2 | 1,8  | 62,2 | —1,0 | 35  | 50 : —3,4 | [150] |
| Iodure d'isopropyle | Dichlorobromométhane | 89,45 | 90,1 | 0,65 | 90,7 | —0,6 | >50 | 50 : —2,3 | [151] |
| Dichlorobromométh.  | Bromure isobutyle    | 90,1  | 91,4 | 1,3  | 91,8 | —0,4 | 45  | 50 : —2,0 | [152] |

(1) Cet azéotrope, nous l'avons fait connaître avec précision déjà en juin 1927, dans notre Septième Liste de Nouveaux Azéotropes binaires, *Annales*, t. 47 (1927), 1<sup>e</sup> partie, p. 110, au n° [2]. Cinq ans plus tard, H. D. YOUNG et O. A. NELSON lui consacrent un travail spécial, *Industr. Engin. Chemistry, anal. ed.*, 4 (1932), n° 1, p. 67-69. Leurs résultats diffèrent légèrement des nôtres; ils indiquent 75°3 pour p. éb. de l'azéotrope, avec 75 mol. p. c. de tétrachlorure. Ils ne mentionnent pas nos résultats — omission sans doute involontaire. Plus tard, V. A. KIREËV et Z. D. MONAKHOVA [*Žurnal fizičeskoi Ĥimii*, Moscou, 7 (1936), p. 7-16] indiquent 75,1 pour le p. éb., avec 76 mol. p. c. de CCl<sub>4</sub>. — A propos de priorité, profitons de l'occasion pour signaler que plusieurs gros ouvrages allemands — nous les dénoncerons ailleurs — colligent de très nombreux azéotropes, tous déterminés par nous et du reste tous cueillis dans nos publications, sans daigner indiquer la source.

(2) Le distillat étant légèrement coloré — sans doute par des traces d'iode —, on est amené à penser que, malgré la netteté parfaite de l'azéotropie, il y aurait tout de même, au cours de la distillation de l'azéotrope, une décomposition du diiodométhane, mais seulement dans une très faible mesure.

*Cas de quasi-azéotropie positive :*

|                    |                   |       |      |      |          |       |
|--------------------|-------------------|-------|------|------|----------|-------|
| Chlorure isobutyle | Bromure propyle   | 68,85 | 71,0 | 2,15 | 50 : 0,3 | [153] |
| Trichloréthylène   | Dichlorbromométh. | 86,9  | 90,1 | 3,2  | 77 : 0,3 | [154] |

*Cas de zéotropie légèrement positive :*

|                   |                  |       |       |      |          |       |
|-------------------|------------------|-------|-------|------|----------|-------|
| Chlorure d'allyle | Chlorure propyle | 45,15 | 46,6  | 1,45 | —        | [155] |
| Bromure propyle   | Iodure d'éthyle  | 71,0  | 72,3  | 1,3  | 50 : 0,4 | [156] |
| Chlorure isoamyle | Iodure d'allyle  | 99,4  | 101,8 | 2,4  | 80 : 0,2 | [157] |

*Cas de zéotropie idéale ou à peu près :*

|                               |                                |       |        |      |            |       |
|-------------------------------|--------------------------------|-------|--------|------|------------|-------|
| Bromure d'allyle              | Iodure d'éthyle                | 70,5  | 72,3   | 1,8  | 50 : 0,2   | [158] |
| Bromure propyle               | Tétrachlorure de C.            | 71,0  | 76,75  | 5,75 | 50 : —0,15 | [159] |
| Iodure d'éthyle               | Bromure butyle 3 <sup>re</sup> | 72,3  | 73,25  | 0,95 | 50 : 0,4   | [160] |
| »                             | Tétrachlorure de C.            | »     | 76,75  | 4,45 | 45 : 0,0   | [161] |
| Bromure butyle 2 <sup>e</sup> | Bromure isobutyle              | 91,2  | 91,4   | 0,2  | 50 : 0,0   | [162] |
| Bromobenzène                  | Orthochlortoluène              | 156,1 | 159,2  | 3,1  | 50 : —0,1  | [163] |
| Métabromotoluène              | Iodobenzène                    | 184,3 | 188,45 | 4,15 | —          | [164] |

*Cas de zéotropie fortement négative :*

|             |                 |      |      |      |           |       |
|-------------|-----------------|------|------|------|-----------|-------|
| Chloroforme | Bromure propyle | 61,2 | 71,0 | 9,8  | 50 : —2,9 | [165] |
| »           | Iodure d'éthyle | »    | 72,3 | 11,1 | 50 : —2,7 | [166] |

*Cas de zéotropie moyennement négative :*

|            |              |       |       |     |           |       |
|------------|--------------|-------|-------|-----|-----------|-------|
| Bromoforme | Bromobenzène | 149,5 | 156,1 | 6,6 | 50 : —1,1 | [167] |
|------------|--------------|-------|-------|-----|-----------|-------|

**OXYDES**

| A            | B              | Éb. A  | Éb. B  | Éb. Az. | δ    | %A   | M        |       |
|--------------|----------------|--------|--------|---------|------|------|----------|-------|
| Phénétol     | Ox. isoamyle   | 170,45 | 173,2  | 169,2   | 1,25 | 65   | 89 : 0,7 | [168] |
| Ox. isoamyle | Ox. de méthyle | 173,2  | 177,05 | 172,5   | 0,7  | 70,5 | 88 : 0,6 | [169] |
| Cinéol       | et p.-crésyle  | 176,35 | »      | 175,35  | 1,0  | 65   | —        | [170] |
| Anéthol      | Safrol         | 235,7  | 235,9  | 234,65  | 1,05 | 40   | —        | [171] |

*Cas de zéotropie fortement positive :*

|                 |                     |       |        |   |       |          |       |
|-----------------|---------------------|-------|--------|---|-------|----------|-------|
| Oxyde de butyle | Anisol (Ox. M. Ph.) | 142,4 | 153,85 | Δ | 11,45 | 90 : 0,6 | [172] |
|-----------------|---------------------|-------|--------|---|-------|----------|-------|

*Cas de zéotropie moyennement positive :*

|             |                    |       |       |     |   |       |
|-------------|--------------------|-------|-------|-----|---|-------|
| Isosafrol β | Ox. M. et eugényle | 252,0 | 254,7 | 2,7 | — | [173] |
| »           | Oxyde de phényle   | »     | 259,0 | 7,0 | — | [174] |

*Cas de zéotropie à peu près idéale :*

|                   |                  |       |        |      |          |       |
|-------------------|------------------|-------|--------|------|----------|-------|
| Oxyde isoamyle    | Cinéol           | 173,2 | 176,35 | 3,15 | 50 : 0,4 | [175] |
| Ox. M et eugényle | Oxyde de phényle | 254,7 | 259,0  | 4,3  | —        | [176] |

*Cas de zéotropie légèrement négative :*

|                     |        |        |        |     |          |       |
|---------------------|--------|--------|--------|-----|----------|-------|
| Orthoform. d'éthyle | Anisol | 145,75 | 153,85 | 8,1 | 50 : 1,3 | [177] |
|---------------------|--------|--------|--------|-----|----------|-------|

**PHÉNOLS**

| A                | B            | Éb. A | Éb. B | Δ    | Éb. Az.                             | δ   | p.c.A |       |
|------------------|--------------|-------|-------|------|-------------------------------------|-----|-------|-------|
| Thymol           | Pyrocatechol | 232,9 | 245,9 | 13,0 | 232,2                               | 0,7 | 83    | [178] |
| Xylénol asym. o. | »            | 226,8 | »     | 19,1 | Zéotr. très lég <sup>t</sup> posit. |     |       | [179] |
| »                | Thymol       | »     | 232,9 | 6,1  | Zéotr. lég <sup>t</sup> négative    |     |       | [180] |

# Azéotropes de Nitrites

PAR

MAURICE LECAT

---

Ce travail consigne 53 azéotropes orthobares, dont *un* constituant au moins est un nitrite. Le langage abrégé du titre mérite d'être admis d'une manière générale, car il est commode et ne présente guère d'inconvénient.

Des systèmes binaires AB contenant un nitrite A ont été considérés — sporadiquement — en 1928 <sup>(1)</sup>, puis, d'une façon systématique, en '35, B étant un hydrocarbure, et, en '36, B étant un halogénure <sup>(2)</sup>. Mais la plupart de ces résultats ont été réexaminés et éventuellement précisés.

Nous considérons ici, par ordre d'élévation du p. éb., les nitrites : d'éthyle (4 azéotropes), d'isopropyle (11), de propyle (7), d'isobutyle (10), de butyle (11) et d'isoamyle (10) <sup>(3)</sup>, appariés à des cétones (4 azéotropes), à des esters (8 az.homofonctionnels), à des halogénures (18), à des hydrocarbures (17), à des oxydes (3) et à des sulfodérivés (3 az.). Les alcools n'ont pas à être envisagés, car, avec les nitrites, ou bien ils réagissent, ou bien ils donnent lieu à une zéotropie certaine *a priori*.

Seul le nitrite d'isoamyle — dit nitrite d'amyle — se trouve dans le commerce; mais on sait que les nitrites plus volatils se préparent, avec une plus ou moins grande facilité, à partir de celui-là, grâce à la réaction chimique susdite <sup>(4)</sup>.

Tout comme dans nos travaux antérieurs, les constantes afférentes aux azéotropes sont consignées dans des tableaux. En rubrique, est désigné un nitrite A avec le p. éb. La 3<sup>e</sup> colonne indique la distance  $\Delta$  des p. éb. de A et B; la 4<sup>e</sup>, le p. éb. de l'azéotrope; la 5<sup>e</sup>, l'écart; la 6<sup>e</sup>, la concentration azéotropique, pondérale et centésimale, de A; la dernière colonne, l'effet thermique de mixtion. Rappelons que, par

---

(1) Nouveaux azéotropes binaires, onzième liste, *Annales*, 48 (1928), série B, 1<sup>re</sup> partie, pp. 54-62; id., douzième liste, *Ann.*, *ibid.*, p. 113-126, *passim*.

(2) Azéotropes orthobares esters hydrocarbures, *Annales*, 55 (1935), série B, pp. 253-265, *passim*; Azéotropes orthobares esters-halogénures, *Ann.*, 56 (1936), série B, pp. 41-54, *passim*.

(3) La détermination d'azéotropes des nitrites de butyle tertiaire, de butyle secondaire — et éventuellement d'autres nitrites — est réservée à un travail ultérieur.

(4) *Annales*, 48 (1928), série B, 1<sup>re</sup> partie, pp. 21-22.



exemple, 30 : 2,0 signifie que la mixtion de 30 p. c. en poids de A avec 70 p. c. de B; faite en général vers 15°, abaisse la température de 2°0.

Nous consignons aussi 119 cas de zéotropie : avec le nitrite d'éthyle, 13; avec le nitrite d'isopropyle, 20; avec le nitrite de propyle, 17; avec le nitrite d'isobutyle, 19; avec le nitrite de butyle, 21; enfin, avec le nitrite d'isoamyle, 29. Les cétones en donnent 7; les esters, 14; les halogénures, 49; les hydrocarbures, 25; les oxydes, 16; enfin, les sulfodérivés, 8.

Avec les nitrites, l'azéotropie est toujours positive; la zéotropie, presque toujours. Nous distinguons si elle l'est fortement (19 cas), moyennement (33), légèrement (44) <sup>(1)</sup>. Dans 11 cas, elle est idéale, — du moins pratiquement <sup>(2)</sup> —, c'est-à-dire sans signe. Il y a 7 cas de quasi-azéotropie — positive —, c'est-à-dire d'horizontalité de la tangente à une extrémité de l'isobare d'ébullition. La quasi-azéotropie peut être envisagée, théoriquement, comme une azéotropie à concentration nulle. Il n'y a que 5 systèmes négativement zéotropiques — produits par le chloroforme et le dichlorobromométhane.

Les nitrites donnent, en général, des écarts beaucoup plus petits que les nitrates — qui feront l'objet d'une Note spéciale.

ABRÉVIATIONS : az. = azéotropie; z = zéotropie; f = fortement; m. = moyennement; lég. = légèrement; p. = positive; n. = négative; M = méthyle; P = propyle.

#### NITRITE D'ÉTHYLE (17,4)

Avec un ester : le formiate de méthyle (31,7) [ $\Delta$ 14,3] donne une z. f. p.

Avec des halogénures :

| B                 | Éb.B | $\Delta$ | Éb.az. | $\delta$ | % A | Mixt.    |     |
|-------------------|------|----------|--------|----------|-----|----------|-----|
| Chlorure d'éthyle | 12,4 | 5,0      | <12,2  | >0,2     | <15 | 30 : 2,0 | [1] |
| Bromure vinyle    | 15,8 | 1,6      | <14,8  | >1,0     | <36 | 40 : 1,4 | [2] |

Le chlorpropène  $\beta$  (22,65) [ $\Delta$ 5,25] donne une z. f. p.; le bromure de méthyle (4,7) [ $\Delta$ 12,7], une z. m. p.; le chlorure d'isopropyle (34,9) [ $\Delta$ 17,5] [95 : 0,6] et le bromure d'éthyle (38,4) [ $\Delta$ 21,0] [95 : 0,5] une z. lég. p.

Avec des hydrocarbures :

|                   |       |       |      |     |    |          |     |
|-------------------|-------|-------|------|-----|----|----------|-----|
| Isopropyléthylène | 20,6  | 3,2   | 15,5 | 1,9 | 60 | 50 : 3,5 | [3] |
| Isopentane        | 27,95 | 10,55 | 16,7 | 0,7 | 90 | 90 : 2,5 | [4] |

Le butane (0,6) [ $\Delta$ 16,8] donne une quasi-az. p.; le pentane (36,15) [ $\Delta$ 18,75] [90 : 2,2], une z. f. p.; le triméthyléthylène (37,15) [ $\Delta$ 19,75], une z. m. p.; le cyclopentane (49,3) [ $\Delta$ 31,9] [90 : 1,2] une z. lég. p.

<sup>(1)</sup> Nous consacrerons prochainement une Note à la question délicate des définitions précises de ces zéotropies.

<sup>(2)</sup> Rigoureusement, l'idéalité se définit par la linéarité des isothermes de tension de vapeur.



*Avec des oxydes :* le furanne (31,7) [ $\Delta 14,3$ ] et l'oxyde d'éthyle (34,6) [ $\Delta 17,2$ ] [95 : 0,5] donnent une z. m. p.; l'oxyde de méthyle et de propyle (38,85) [ $\Delta 21,45$ ], une z. lég. p.; le méthylal (42,3) [ $\Delta 24,9$ ] [95 : 0,2] une z. très lég. p.

*Avec un sulfodérivé :* le sulfure de méthyle (37,4) [ $\Delta 20,0$ ] donne une z. très lég. positive.

#### NITRITE D'ISOPROPYLE (40,1)

*Avec une cétone :* l'acétone (56,15) [ $\Delta 16,05$ ] [10 : 0,7] donne une z. m. p.

*Avec des esters :* le formiate de méthyle (31,7) [ $\Delta 8,4$ ] [10 : 0,9] donne une quasi-az. p.; le formiate d'éthyle (54,15) [ $\Delta 14,05$ ] [80 : 1,0], une z. m. p.; l'acétate de méthyle (56,95) [ $\Delta 16,85$ ], une z. très lég. p.; le nitrite de propyle (47,75) [ $\Delta 7,65$ ] [90 : 0,0], une z. idéale.

*Avec des halogénures :*

|                   |      |     |       |      |     |          |     |
|-------------------|------|-----|-------|------|-----|----------|-----|
| Bromure d'éthyle  | 38,4 | 1,7 | 37,7  | 0,7  | 32  | 20 : 0,9 | [5] |
| Dichlorméthane    | 40,0 | 0,1 | 39,45 | 0,55 | 47  | 50 : 1,1 | [6] |
| Iodure de méthyle | 42,5 | 2,4 | 39,5  | 0,6  | <70 | —        | [7] |

Le chlorure d'isopropyle (34,9) [ $\Delta 5,2$ ] [50 : 1,4] donne une z. très f. p.; le chlorure d'allyle (45,15) [ $\Delta 5,05$ ] et le chlorure de propyle (46,65) [ $\Delta 6,55$ ] [20 : 0,9], une z. f. p.; le chlorure de propène  $\beta$  (22,65) [ $\Delta 17,45$ ] et le chlorure de butyle 3<sup>e</sup> (50,8) [ $\Delta 10,7$ ] [95 : 0,3], une z. lég. p.; le bromure de méthyle (4,7) [ $\Delta 35,4$ ], le chlorure d'éthyle (12,4) [ $\Delta 27,7$ ] [10 : 0,7] et le bromure de vinyle (15,8) [ $\Delta 25,3$ ], une z. très lég. p.; le chloroforme (61,2) [ $\Delta 21,1$ ] [50 : — 1,5], une z. très lég. négative.

*Avec des hydrocarbures :*

|                   |       |       |       |      |     |          |      |
|-------------------|-------|-------|-------|------|-----|----------|------|
| Isopentane        | 27,95 | 12,15 | 27,65 | 0,3  | 7,5 | 10 : 2,1 | [8]  |
| Isoprène          | 34,3  | 5,8   | 33,5  | 0,8  | 28  | —        | [9]  |
| Pentane           | 36,15 | 3,95  | 34,5  | 1,65 | 35  | 20 : 3,0 | [10] |
| Triméthyléthylène | 37,1  | 3,0   | 35,5  | 1,6  | 38  | —        | [11] |
| Cyclopentane      | 49,3  | 9,2   | <39,9 | >0,2 | <92 | 90 : 1,0 | [12] |

Dans [11], il semble qu'il y ait une légère action chimique. — L'isopropyl-éthylène (20,6) [ $\Delta 19,5$ ] donne une z. f. p.; le diisopropyle (58,0) [ $\Delta 17,9$ ] et le diallyle (60,1) [ $\Delta 20,0$ ], une z. m. p.; l'hexane n. (68,8) [ $\Delta 28,7$ ], une z. l. p. [50 : 2,3].

*Avec des oxydes :*

|                     |       |      |       |       |    |          |      |
|---------------------|-------|------|-------|-------|----|----------|------|
| Ox.de M. et propyle | 38,85 | 1,25 | <37,5 | <1,35 | 33 | —        | [13] |
| Méthylal            | 42,3  | 2,2  | 39,75 | 0,35  | 80 | 80 : 0,4 | [14] |

Les données [14] sont approximatives. — Le furanne (31,7) [ $\Delta 8,4$ ] donne une z. m. p.

*Avec un sulfodérivé :*

|                    |       |      |      |     |    |          |      |
|--------------------|-------|------|------|-----|----|----------|------|
| Sulfure de carbone | 46,25 | 6,15 | 35,5 | 4,6 | 58 | 60 : 7,5 | [15] |
|--------------------|-------|------|------|-----|----|----------|------|

#### NITRITE DE PROPYLE (47,75)

*Avec une cétone :* l'acétone (56,15) [ $\Delta 8,5$ ] [85 : 1,0] donne une quasi-az. p.

*Avec des esters :*

|                   |       |     |      |      |    |          |      |
|-------------------|-------|-----|------|------|----|----------|------|
| Formiate d'éthyle | 54,15 | 6,4 | 47,4 | 0,35 | 88 | 50 : 1,7 | [16] |
|-------------------|-------|-----|------|------|----|----------|------|

Le formiate de méthyle (31,7) [ $\Delta 16,05$ ] [10 : 0,7] et l'acétate de méthyle (56,95) [ $\Delta 9,2$ ] donnent une z. m. p.

*Avec des halogénures :*

|                                 |       |      |      |      |     |          |      |
|---------------------------------|-------|------|------|------|-----|----------|------|
| Chlorure d'allyle               | 45,15 | 2,6  | 44,8 | 0,35 | 20  | —        | [17] |
| Chlorure de propyle             | 46,65 | 1,1  | 45,6 | 1,05 | 38  | 40 : 1,2 | [18] |
| Chlorure butyle 3 <sup>re</sup> | 50,8  | 3,05 | 47,5 | 0,25 | >79 | 75 : 0,9 | [19] |

Le chlorure d'isopropyle (34,9) [ $\Delta 12,85$ ] [5 : 0,4], le bromure d'éthyle (38,4) [ $\Delta 9,35$ ] [85 : 0,7] et le dichlorméthane (40,0) [ $\Delta 7,75$ ] [47 : 1,0] donnent une z. l. p.; le chlorure d'éthylidène (57,25) [ $\Delta 9,5$ ] [95 : — 0,1] et le bromure d'isopropyle (59,4) [ $\Delta 11,65$ ] [90 : 0,5], une z. à peu près idéale; le chloroforme (61,2) [ $\Delta 13,45$ ] [50 : — 1,6], une z. lég. n.

*Avec des hydrocarbures :*

|              |       |      |      |      |    |          |      |
|--------------|-------|------|------|------|----|----------|------|
| Pentane      | 36,15 | 11,6 | 35,8 | 0,35 | 9  | 10 : 1,0 | [20] |
| Cyclopentane | 49,3  | 1,55 | 45,5 | 2,25 | 54 | 50 : 2,0 | [21] |

Le diisopropyle (58,0) [ $\Delta 10,05$ ] donne une quasi-az. p.; l'isopentane (27,95) [ $\Delta 19,8$ ] [10 : 2,0], une z. f. p.; l'hexane (68,8) [ $\Delta 21,05$ ] [65 : 1,8], une z. m. p.

*Avec des oxydes :* le méthylal (42,3) [ $\Delta 5,45$ ] [47 : 0,6] donne une z. f. p.; l'oxyde d'éthyle (34,6) [ $\Delta 13,15$ ] [10 : 0,7], une z. m. p.; le silvanne (63,8) [ $\Delta 16,05$ ] et l'oxyde d'éthyle et de propyle (63,85) [ $\Delta 16,1$ ] [95 : 0,5], une z. lég. p.

*Avec des sulfodérivés :*

|                    |       |     |       |     |    |          |      |
|--------------------|-------|-----|-------|-----|----|----------|------|
| Sulfure de carbone | 46,25 | 1,5 | 40,15 | 6,1 | 38 | 11 : 3,4 | [22] |
|--------------------|-------|-----|-------|-----|----|----------|------|

Le sulfure de méthyle (37,4) [ $\Delta 10,35$ ] [10 : 3,0] donne une z. lég. p.

#### NITRITE D'ISOBUTYLE (67,1)

*Avec des cétones :* l'acétone (56,15) [ $\Delta 10,95$ ] [80 : 1,4] donne une z. f. p.; la méthyléthylcétone (79,6) [ $\Delta 22,65$ ] [85 : 1,0], une z. m. p.

*Avec des esters :*

|                   |      |     |       |      |    |          |      |
|-------------------|------|-----|-------|------|----|----------|------|
| Borate de méthyle | 68,7 | 1,6 | <66,9 | >0,2 | —  | —        | [23] |
| Formiate isoprop. | 68,8 | 1,7 | 65,5  | 1,6  | 60 | 50 : 1,5 | [24] |

L'acétate de méthyle (56,95) [ $\Delta 10,15$ ] [10 : 0,5] et l'acétate d'éthyle (77,1) [ $\Delta 10,0$ ] [95 : 0,3] donnent une z. l. p.

*Avec des halogénures :*

|                                |       |      |       |      |    |          |      |
|--------------------------------|-------|------|-------|------|----|----------|------|
| Chlorure butyle 2 <sup>e</sup> | 68,25 | 1,15 | 66,2  | 0,9  | 62 | —        | [25] |
| Chlorure isobutyle             | 68,85 | 1,75 | 66,5  | 0,6  | 67 | 50 : 1,3 | [26] |
| Bromure d'allyle               | 70,5  | 3,4  | 66,9  | 0,2  | 88 | —        | [27] |
| Bromure propyle                | 71,0  | 3,9  | 67,05 | 0,05 | 95 | 95 : 0,3 | [28] |

Les données de [27] sont approximatives. — Le tétrachlorure de carbone (76,75) [ $\Delta 9,65$ ] [50 : 0,1] donne une z. f. p.; le bromure d'isopropyle (59,4) [ $\Delta 7,7$ ] [5 : 0,2] et le bromure de butyle 3<sup>e</sup> (73,25) [ $\Delta 6,15$ ] [95 : 0,3], une z. m. p.; le chlorure de propyle (46,65) [ $\Delta 20,45$ ] [10 : 0,6], le chloracétol (70,4) [ $\Delta 3,3$ ] et le chlorure de butyle (78,5) [ $\Delta 11,4$ ] [95 : 0,2], une z. lég. p.; le chlorure de butyle 3<sup>re</sup> (50,8) [ $\Delta 16,3$ ] [3 : 0,1] et le chlorure d'éthylidène (57,25) [ $\Delta 9,85$ ], une z. à peu près idéale; le chloroforme (61,2) [ $\Delta 5,9$ ] [50 : — 1,7], une z. lég. n.

*Avec des hydrocarbures :*

|                    |      |     |      |     |    |          |      |
|--------------------|------|-----|------|-----|----|----------|------|
| Hexane normal      | 68,8 | 1,7 | 65,0 | 2,1 | 54 | 50 : 2,3 | [29] |
| Méthylcyclopentane | 72,0 | 4,9 | 65,9 | 1,2 | 68 | 70 : 1,8 | [30] |

Le cyclopentane (49,3) [ $\Delta 17,8$ ] et le cyclohexane (80,75) [ $\Delta 13,65$ ] [90 : 0,9] donnent une z. f. p.; le pentane (36,15) [ $\Delta 30,95$ ] [5 : 1,0] et le benzène (80,15) [ $\Delta 13,05$ ] [90 : 0,7], une z. l. p.

*Avec des oxydes :*

|                       |       |      |       |       |   |   |      |
|-----------------------|-------|------|-------|-------|---|---|------|
| Ox. d'éthyle et de P. | 63,85 | 3,25 | <63,7 | >0,15 | 5 | — | [31] |
|-----------------------|-------|------|-------|-------|---|---|------|

Le diméthylacétal (64,3) [ $\Delta 2,8$ ] [10 : 0,3] donne une quasi-az. positive.

*Avec des sulfodérivés :*

|                    |       |       |       |     |    |          |      |
|--------------------|-------|-------|-------|-----|----|----------|------|
| Sulfure de carbone | 46,25 | 20,85 | 45,55 | 0,7 | 14 | 15 : 4,0 | [32] |
|--------------------|-------|-------|-------|-----|----|----------|------|

Le thiofène (84,7) [ $\Delta 17,6$ ] [95 : 1,5] donne une z. à peu près idéale.

**NITRITE DE BUTYLE (78,2)**

|                   |      |     |      |     |    |          |      |
|-------------------|------|-----|------|-----|----|----------|------|
| Méthyléthylcétone | 79,6 | 1,4 | 76,7 | 1,5 | 70 | 70 : 1,8 | [33] |
|-------------------|------|-----|------|-----|----|----------|------|

Ces données sont approximatives. Du reste, l'az. fut perturbée par une réaction notable, mais peut-être provoquée par l'état insuffisamment pur des produits employés. — L'acétone (56,15) [ $\Delta 21,65$ ] [95 : 0,3] et la méthylisopropylcétone (95,4) [ $\Delta 17,2$ ] [90 : 0,7] donnent une z. m. p.

*Avec des esters :*

|                   |       |      |       |      |     |          |      |
|-------------------|-------|------|-------|------|-----|----------|------|
| Acétate d'éthyle  | 77,1  | 1,1  | 76,3  | 0,8  | 29  | 25 : 1,3 | [34] |
| Propionate de M.  | 79,85 | 1,65 | 77,7  | 0,5  | 88  | 50 : 1,5 | [35] |
| Formiate d'allyle | 80,0  | 1,8  | <77,0 | >1,2 | <70 | —        | [36] |
| Formiate propyle  | 80,85 | 2,65 | 76,8  | 1,4  | 65  | 80 : 1,0 | [37] |

Le borate de méthyle (68,7) [ $\Delta 9,5$ ] donne une z. m. p.; l'acétate d'isopropyle (89,5) [ $\Delta 11,3$ ], une z. très lég. p.

*Avec des halogénures :*

|                     |       |      |      |      |    |          |      |
|---------------------|-------|------|------|------|----|----------|------|
| Tétrachlorure de C. | 76,75 | 1,45 | 75,3 | 1,45 | 30 | 30 : 0,4 | [38] |
| Chlorure de butyle  | 78,5  | 0,3  | 77,0 | 1,2  | 52 | 50 : 1,2 | [39] |

Le bromure de butyle 3<sup>re</sup> (73,25) [ $\Delta 4,95$ ] [10 : 0,6] donne une z. f. p.; le chlorure de butyle 2<sup>re</sup> (68,25) [ $\Delta 9,95$ ], le chlorure d'isobutyle (68,85) [ $\Delta 9,35$ ] [5 : 0,2], le fluorbenzène (84,9) [ $\Delta 6,7$ ] [90 : 0,3] et le bromure de propyle (71,0) [ $\Delta 7,2$ ] [10 : 0,5], une z. m. p.; le bromure d'isobutyle (91,4) [ $\Delta 13,2$ ] [50 : 1,3], une z. lég. p.; le chloracétol (70,4) [ $\Delta 7,8$ ] et le trichloréthylène (86,9) [ $\Delta 8,7$ ], une z. très lég. p.; le chloroforme (61,2) [ $\Delta 17,0$ ] [40 : — 1,4] et le dichlorbromométhane (90,1) [ $\Delta 11,9$ ] [90 : — 0,6], une z. très lég. n.

*Avec des hydrocarbures :*

|                   |       |      |       |      |     |          |      |
|-------------------|-------|------|-------|------|-----|----------|------|
| Hexane normal     | 68,8  | 9,4  | 68,5  | 0,3  | 18  | 18 : 1,2 | [40] |
| Méthylcyclohexane | 72,0  | 6,2  | <71,5 | >0,5 | <28 | —        | [41] |
| Benzène           | 80,15 | 1,95 | 77,95 | 0,25 | 75  | 75 : 1,5 | [42] |
| Cyclohexane       | 80,75 | 2,55 | 76,5  | 1,7  | 63  | 65 : 2,0 | [43] |

L'heptane n. (98,4) [ $\Delta 20,2$ ] [50 : 2,5] et le méthylcyclohexane (101,15) [ $\Delta 22,95$ ] donnent une z. m. p.

Avec des oxydes : l'éthylal (87,95) [ $\Delta$  9,75] [90 : 0,2] et l'oxyde de propyle (90,1) [ $\Delta$  11,9] [90 : 0,5] donnent une z. lég. positive.

Avec des sulfodérivés : le sulfure de carbone (46,25) [ $\Delta$  31,95] [5 : 1,8] donne une z. f. p.; le sulfure d'éthyle (92,1) [ $\Delta$  13,9] [90 : 2,0], une z. l. p.; le thiofène (84,7) [ $\Delta$  6,5] [95 : 1,6], une z. très lég. p.

#### NITRITE D'ISOAMYLE (97,15)

Avec des cétones :

|                     |        |      |       |      |    |          |      |
|---------------------|--------|------|-------|------|----|----------|------|
| Méthylisopropylcét. | 95,4   | 1,75 | 94,0  | 1,4  | 50 | 50 : 2,0 | [44] |
| Diéthylcétone       | 102,05 | 4,9  | 96,45 | 0,7  | 79 | 80 : 1,3 | [45] |
| Méthylpropylcétone  | 102,35 | 5,2  | 96,5  | 0,65 | 80 | —        | [46] |

Avec la méthyltertiairbutylcétone (106,2) [ $\Delta$  9,05], il y a z. f. p.

Avec des esters :

|                   |      |      |      |      |    |          |      |
|-------------------|------|------|------|------|----|----------|------|
| Formate isobutyle | 98,2 | 1,05 | 95,5 | 1,65 | 57 | 50 : 1,5 | [47] |
|-------------------|------|------|------|------|----|----------|------|

L'acétate de propyle (101,6) [ $\Delta$  3,45] donne une z. f. p.; l'acétate d'isopropyle (89,5) [ $\Delta$  7,65] et l'isobutyrate de méthyle (92,5) [ $\Delta$  6,65], une z. m. p.

Avec des halogénures :

|                   |       |      |        |        |      |          |      |
|-------------------|-------|------|--------|--------|------|----------|------|
| Dibromométhane    | 97,0  | 0,15 | 96,5   | 0,5    | —    | —        | [48] |
| Chlorure isoamyle | 99,4  | 2,25 | < 96,9 | > 0,25 | > 80 | 80 : 1,0 | [49] |
| Iodure d'allyle   | 101,8 | 4,65 | 96,0   | 1,15   | —    | —        | [50] |
| Iodure de propyle | 102,4 | 5,25 | < 96,7 | > 0,45 | —    | —        | [51] |

Le bromure de butyle (101,5) [ $\Delta$  4,35] [90 : 0,6] donne une quasi-az. p.; l'iodure d'isopropyle (89,45) [ $\Delta$  7,7], une z. très f. p.; le bromure d'isobutyle (91,4) [ $\Delta$  5,75] [5 : 0,3], une z. f. p.; le bromure de butyle 2<sup>re</sup> (91,2) [ $\Delta$  5,95] une z. m. p.; le tétrachlorure de carbone (76,75) [ $\Delta$  20,4] et le chlorure de butyle (78,5) [ $\Delta$  18,65] [10 : 0,5], une z. l. p.; le chlorbrométhylène s. (106,7) [ $\Delta$  9,55], une z. très lég. p.; le chlorure d'éthylène (83,45) [ $\Delta$  13,7], le trichloréthylène (86,9) [ $\Delta$  10,25] [90 : — 0,5], le dichlorbromométhane (90,1) [ $\Delta$  7,05] [5 : — 0,4] et le bromure d'éthylidène (109,5) [ $\Delta$  12,35], une z. à peu près idéale.

Avec des hydrocarbures :

|                   |        |      |      |      |    |          |      |
|-------------------|--------|------|------|------|----|----------|------|
| Heptane normal    | 98,4   | 1,25 | 94,8 | 2,35 | 52 | 50 : 2,5 | [52] |
| Méthylcyclohexane | 101,15 | 4,0  | 95,5 | 1,65 | 79 | 90 : 0,8 | [53] |

Le diisobutyle (109,4) [ $\Delta$  12,25] donne une quasi az. p.; l'hexane n. (68,8) [ $\Delta$  28,3] [50 : 2,3], le méthylcycloheptane (72,0) [ $\Delta$  25,15], le cyclohexane (80,75) [ $\Delta$  16,4] [5 : 0,5] et le diméthylcyclohexane 1,3. (120,7) [ $\Delta$  23,55] [95 : 0,4], une z. m. p.; le benzène (80,15) [ $\Delta$  17,0] [10 : 1,1] et l'octane n. (125,75) [ $\Delta$  28,6] [95 : 0,6], une z. lég. p.; le toluène (110,75) [ $\Delta$  13,6] [90 : 0,5], une z. très lég. p.

Avec des oxydes : l'oxyde de propyle (90,1) [ $\Delta$  7,05] [10 : 0,5], le dioxane (101,35) [ $\Delta$  4,2] et l'acétal (103,55) [ $\Delta$  6,4] [95 : 0,2] donnent une z. m. p.; l'éthylal (87,95) [ $\Delta$  9,2] [50 : 0,7], une z. lég. p.

Avec des sulfodérivés : le sulfure de carbone (46,25) [ $\Delta$  40,9] [10 : 2,5] donne une z. m. p.; le thiofène (84,7) [ $\Delta$  12,45], une z. à peu près idéale.



# Azéotropes d'amines

PAR

MAURICE LECAT

---

Ce travail consigne 227 azéotropes, dont 21 négatifs. La proportion, de 9,3, est normale. La répartition des cas de négativité est, du reste, très irrégulière parmi les diverses fonctions chimiques.

A) Les amines, proprement dites, nous ont donné 159 azéotropes, savoir : avec des alcools, 47, tous positifs (ce que nous sous-entendons dans la suite); avec des alcools-oxydes, 4; avec des amides, 19; avec des cétones, 9; avec des halogénures, 7, donnés seulement par l'aniline; avec des hydrocarbures, 29, dont 13 par l'aniline; avec des nitrodérivés, 5; avec des oxydes, 20; avec des oxydes-phénols, 3; avec des phénols, 16, dont 12 négatifs.

B) Les amines affectées d'une autre fonction et appariées à des corps non aminés, nous ont donné 59 azéotropes, savoir :

a) les alcools-amines, 36, dont 1 avec un alcool-oxyde, 9 avec des halogénures, 13 avec des hydrocarbures, 13 avec des oxydes;

b) les amines-oxydes, 23, dont 5 avec des alcools, 2 avec des amides, 2 (négatifs) avec des cétones, 1 avec un ester-phénol, 1 avec un halogénure, 3 avec des hydrocarbures, 1 (négatif) avec un nitrodérivé; 5 avec des oxydes, enfin 5, tous négatifs, avec des phénols.

C) Des corps purement aminés nous ont donné 9 azéotropes avec des amines pourvues d'autres fonctions; savoir : 7 azéotropes avec des alcools-amines et 2 avec des amines-oxydes.

D) Il est, enfin, une quatrième catégorie, celles des azéotropes homofonctionnels d'amines. Nous en avons fait connaître 3 dans le travail sur les azéotropes dont les constituants ont même fonction chimique.

En général, privées d'autres fonctions, les amines ne fournissent pas beaucoup d'azéotropes — sauf avec les alcools. Les toluidines et alkyltoluidines, p. ex., sont rebelles. Aussi la présente moisson serait-elle relativement très mince si, d'abord, le comportement assez spécial de l'aniline, la plus simple des amines aromatiques, ne venait déjà notablement amender cette situation et surtout si les amines affectées d'autres fonctions ne venaient la modifier considérablement. Viennent en ordre principal les amines-alcools, dont le terme le plus simple, l'aminoéthanol, fournit beaucoup d'azéotropes — tous positifs — :



6 avec des amines, 9 avec des halogénures, 13 avec des hydrocarbures, 11 avec des oxydes. Et beaucoup de ces azéotropes sont remarquables par leur grand écart; souvent il atteint 15 ou 20° et il arrive même à dépasser 21°.

L'aniline joue un rôle un peu spécial, auquel il convient de s'arrêter. Si elle est appariée à des alcools, il n'y a rien de particulier, vu qu'elle fournit alors des azéotropes en même proportion que ses dérivés, par exemple les alkylanilines. Mais avec les halogénures, seule l'aniline montre de l'aptitude à donner des azéotropes, tandis que les alkylanilines, les toluidines, xyloidines et leurs dérivés alkylés n'en donnent pas — ou guère. Quelque chose d'analogue, mais moins prononcé toutefois, a lieu si les corps appariés aux amines sont des hydrocarbures ou des oxydes.

Quant aux phénols, ce qui les caractérise, c'est la fréquence de la négativité de leurs azéotropes avec les amines — ce qui était prévu. Mais par alkylation de l'amine — la diéthylaniline, par exemple, en témoigne — les phénols arrivent à donner des azéotropes positifs.

Dans les tableaux, pour chacune des fonctions — citées en ordre alphabétique —, le classement des systèmes procède par élévation du point d'ébullition. Quant à l'objet des diverses colonnes des tableaux, voir, au besoin, les instructions données dans nos travaux antérieurs. Mais il y a ici une colonne supplémentaire (la 8<sup>e</sup>), qui réfère à nos écrits antérieurs, avec la numérotation de notre Bibliographie de l'Azéotropie <sup>(1)</sup>. Dans cette colonne, un tiret signifie que l'azéotrope afférent est complètement inédit; un astérisque, accompagnant une référence, veut dire que les résultats publiés antérieurement à l'endroit indiqué sont approximatifs et périmés.

L'absence de quantité suffisante de produit, il est arrivé que des déterminations de constantes azéotropiques n'aient pu être achevées. Nous avons cru utile néanmoins de publier — à titre provisoire — les résultats approximatifs ainsi obtenus.

A la suite de chaque tableau d'azéotropes, nous indiquons, presque toujours, des systèmes quasi-azéotropiques ou zéotropiques, avec le signe. Par exemple, zéotropie fortement positive, légèrement négative, ou idéale (sans signe).

ABRÉVIATIONS : az. = azéotropie; l. = légèrement, m. = moyennement, f. = fortement, n. = négative, p. = positive, t. = très; M = méthyle, É = éthyle, P = propyle.

Par exemple, z. t. l. n. signifie zéotropie très légèrement négative.

---

<sup>(1)</sup> Bruxelles, M. Lamertin, éditeur, tome I, 1932, p. 39-41 et t. II, 1942, p. 42-44.

## Alcools et Amines

### ANILINE (184,35)

| B           | Éb.B   | Δ     | Éb.az. | δ    | % A | M          | Bibl.    |
|-------------|--------|-------|--------|------|-----|------------|----------|
| Pinacol     | 174,35 | 10,0  | 172,0  | 2,35 | 45  | —          | *568 [1] |
| Heptanol-1  | 176,15 | 8,2   | 175,4  | 0,75 | 22  | 30 : 3,8   | *568 [2] |
| Octanol-2   | 180,4  | 3,95  | 179,0  | 1,4  | 36  | 35 : 4,6   | *542 [3] |
| Propanediol | 187,8  | 3,45  | 179,5  | 4,85 | 57  | —          | [4]      |
| Octanol-1   | 195,2  | 10,85 | 183,95 | 0,4  | 83  | 87 : 2,5   | 548 [5]  |
| Éthanediol  | 197,4  | 13,05 | 180,55 | 3,8  | 76  | 90 : — 0,6 | 548 [6]  |

L'hexanol-1 (157,85) [5 : 0,7], le cyclohexanol (160,8) [5 : 0,6] et le phénylcarbinol (205,25) [50 : 1,0] donnent une z. f. p.; le cyclopentanol (140,85) [50 : 4,5], une z. m. p.; le butanol-1 (117,8) [5 : 0,5], l'isobutylcarbinol (131,9) [50 : 4,9], le linalool (198,6) [95 : 0,7] et le terpinéol β (210,75) [95 : 0,8], une z. l. p.

### ORTHODIMÉTHYLTOLUIDINE (185,3)

|                |        |       |         |        |    |          |      |      |
|----------------|--------|-------|---------|--------|----|----------|------|------|
| Heptanol-1     | 176,15 | 9,15  | 175,5   | 0,65   | 18 | 10 : 0,7 | —    | [7]  |
| Octanol-2      | 180,4  | 4,9   | 179,0   | 1,4    | 30 | 30 : 2,2 | *568 | [8]  |
| Propanediol    | 187,8  | 2,5   | < 174,0 | > 11,3 | 63 | —        | —    | [9]  |
| Octanol-1      | 195,2  | 9,85  | 184,8   | 0,5    | 80 | 80 : 2,0 | *568 | [10] |
| Éthanediol     | 197,4  | 12,1  | 169,3   | 16,0   | 77 | †        | 561  | [11] |
| Phénylcarbinol | 205,25 | 19,95 | 185,2   | 0,1    | 93 | 95 : 0,6 | —    | [12] |

† Le système [11] donne un hétéroazéotrope, où la phase liquide la plus dense (la plus concentrée en glycol) occupe à 20° quelque 18,5 p. c. du volume liquide total.

Le méthylcyclohexanol-1-2 (168,5) donne une quasi-az. positive; le cyclohexanol (160,8), une z. f. p.; l'hexanol-1 (157,8) [5 : 0,3] et le linalool (198,6), une z. m. p.; le terpinéol β (210,5) [95 : 0,5] et le bornéol (215,0), une z. l. p.

### DIMÉTHYLANILINE (194,05)

|                |        |      |         |        |      |          |     |      |
|----------------|--------|------|---------|--------|------|----------|-----|------|
| Pinacol        | 174,35 | 19,7 | < 169,5 | > 4,85 | < 40 | —        | —   | [13] |
| Propanediol    | 187,8  | 6,25 | < 177,0 | > 10,8 | < 55 | —        | —   | [14] |
| Octanol-1      | 195,2  | 1,15 | 191,75  | 2,3    | 50,5 | 50 : 4,0 | 571 | [15] |
| Éthanediol     | 197,4  | 3,35 | 178,55  | 18,2   | 66,5 | *        | 552 | [16] |
| Linalool       | 198,6  | 4,55 | 193,9   | 0,15   | 85   | 85 : 1,0 | 554 | [17] |
| Phénylcarbinol | 205,25 | 11,2 | 193,9   | 0,15   | 93,5 | 91 : 1,0 | 571 | [18] |

\* Pour [16] le point de démixtion est 171°,4. Vers 15°, la phase liquide la plus dense, la plus concentrée en glycol, occupe le quart du volume total.

L'octanol-2 (180,4) [10 : 1,4] donne une quasi-azéotropie. L'heptanol-1 (176,15) [50 : 3,5], une z. f. p.; l'hexanol-1 (157,85) [10 : 1,3], le cyclohexanol (160,8) [10 : 1,2], le méthylcyclohexanol-1-2 (168,5) [50 : 3,0] et le benzylcarbinol (219,4) [95 : 0,5], une z. m. p.; le bornéol (215,0), le menthol (216,3), le terpinéol α (218,85) [95 : 0,6] et le citronellol (224,4), une z. l. p.

### MÉTHYLANILINE (196,25)

|                |        |      |         |       |      |          |      |      |
|----------------|--------|------|---------|-------|------|----------|------|------|
| Propanediol    | 187,8  | 8,45 | < 181,0 | > 6,8 | < 54 | —        | —    | [19] |
| Octanol-1      | 195,2  | 1,05 | 193,0   | 2,2   | 45   | 43 : 4,5 | *568 | [20] |
| Éthanediol     | 197,4  | 1,15 | 181,6   | 14,65 | 59,8 | Σ = 70   | 568  | [21] |
| Linalool       | 198,6  | 2,35 | 195,6   | 0,65  | 70   | 70 : 2,8 | *568 | [22] |
| Phénylcarbinol | 205,25 | 9,0  | 195,8   | 0,45  | 70   | 90 : 0,8 | —    | [23] |

Pour [21], il y a *démixtion* à 70°. Vers 15°, la phase liquide la plus dense (la plus concentrée en glycol) occupe 37,5 p. c. du volume total.

L'octanol-2 (180,4) [10 : 1,5] donne une z. t. f. p.; l'heptanol-1 (176,75) [50 : 4,5], une z. f. p., de même que le bornéol (215,0); le terpinéol  $\beta$  (210,5) et le menthol (216,3), une z. m. p.

ORTHOTOLUIDINE (200,35)

|            |       |       |        |       |      |            |      |      |
|------------|-------|-------|--------|-------|------|------------|------|------|
| Octanol-1  | 195,2 | 5,15  | 194,7  | 0,5   | 23   | 50 : 2,4   | *554 | [24] |
| Éthanediol | 197,4 | 10,95 | 186,45 | 10,95 | 57,5 | 44 : — 2,4 | 552  | [25] |
| Linalool   | 198,6 | 1,75  | 198,3  | 0,3   | 30   | 30 : 1,5   | *568 | [26] |

L'octanol-2 (180,4) [50 : 2,2] donne une z. m. p.; l'heptanol-1 (176,15), le phénylcarbinol (205,25) [90 : 0,0], le terpinéol  $\beta$  (210,75), une z. t. l. p.; le menthol (216,3), une z. t. l. p.; le bornéol (215,0) et le benzylcarbinol (219,4), une z. à peu près idéale.

PARATOLUIDINE (200,55)

|            |       |      |        |      |    |   |      |      |
|------------|-------|------|--------|------|----|---|------|------|
| Octanol-1  | 195,2 | 5,35 | 194,65 | 0,55 | 23 | — | *568 | [27] |
| Éthanediol | 197,4 | 3,15 | 187,0  | 10,4 | 63 | — | *568 | [28] |

L'octanol-2 (180,4) donne une z. m. p.; le phénylcarbinol (205,25) et le menthol (216,3), une z. l. p.; le bornéol (215,0), une z. idéale.

MÉTATOLUIDINE (203,1)

|            |       |     |        |      |    |            |      |      |
|------------|-------|-----|--------|------|----|------------|------|------|
| Éthanediol | 197,4 | 5,9 | 188,55 | 8,85 | 58 | 50 : — 2,5 | *568 | [29] |
|------------|-------|-----|--------|------|----|------------|------|------|

L'octanol-1 (195,2) [50 : 2,0] donne une quasi-az. p.; l'octanol-2 (180,4), une z. m. p., de même que le phénylcarbinol (205,25) [80 : — 0,4]; le menthol (216,3), une z. l. p.; le bornéol (215,0) et le terpinéol  $\alpha$  (218,85) [90 : 1,0], une z. t. l. p.

ÉTHYLANILINE (205,5)

|                |        |      |       |      |    |          |      |      |
|----------------|--------|------|-------|------|----|----------|------|------|
| Octanol-1      | 195,2  | 10,3 | 194,9 | 0,3  | 15 | 50 : 4,3 | *568 | [30] |
| Éthanediol     | 197,4  | 8,1  | 183,7 | 13,7 | 57 | +        | 568  | [31] |
| Phénylcarbinol | 205,25 | 0,25 | 202,8 | 2,45 | 50 | 50 : 3,8 | *568 | [32] |

+ Le point de *démixtion* de l'azéotrope [31] est 126°5. La phase liquide la plus dense (la plus concentrée en amine) occupe, à 20°, à peu près 60 p. c. du volume liquide total.

Le linalool (198,6) [10 : 1,0] donne une quasi-az. L'octanol-2 (180,4) [50 : 4,0], le bornéol (215,0), le menthol (216,3) et le décanol-1 (232,8), une z. m. p.; le terpinéol  $\alpha$  (218,85) [90 : 1,4] et le citronellol (224,4), une z. l. p.

PARADIMÉTHYLTOLUIDINE (210,2)

|                |        |      |       |      |    |   |   |      |
|----------------|--------|------|-------|------|----|---|---|------|
| Éthanediol     | 197,4  | 12,8 | 182,0 | 15,4 | 53 | — | — | [33] |
| Phénylcarbinol | 205,25 | 4,95 | 202,8 | 2,45 | 42 | — | — | [34] |
| Benzylcarbinol | 219,4  | 9,2  | 208,5 | 1,7  | 70 | — | — | [35] |

Le décanol-1 (232,8) donne une z. f. p.; l'octanol-2 (180,4), une z. m. p.; le géraniol (229,6), une z. l. p.

XYLIDINE *as. m.* (214,0)

|            |       |      |       |     |    |   |   |      |
|------------|-------|------|-------|-----|----|---|---|------|
| Éthanediol | 197,4 | 16,6 | 188,6 | 9,4 | 53 | — | — | [36] |
| Menthol    | 216,3 | 2,3  | 213,5 | 0,5 | 70 | — | — | [37] |

L'octanol-1 (195,2) donne une z. f. p.; le phénylcarbinol (205,25) et le benzylcarbinol (219,4), une z. l. p.

DIÉTHYLANILINE (217,05)

|                |        |       |         |       |      |           |      |      |
|----------------|--------|-------|---------|-------|------|-----------|------|------|
| Éthanediol     | 197,4  | 19,65 | 183,4   | 14,0  | 67   | Hétéroaz. | 571  | [38] |
| Phénylcarbinol | 205,25 | 11,8  | 204,2   | 1,05  | 28   | 30 : 1,6  | *550 | [39] |
| Bornéol        | 215,0  | 2,05  | < 214,8 | > 0,2 | < 20 | —         | —    | [40] |
| Menthol        | 216,3  | 0,75  | 215,3   | 1,0   | 43,5 | —         | 568  | [41] |
| Terpinéol α    | 218,85 | 1,8   | 215,5   | 1,55  | 56   | 50 : 4,2  | *549 | [42] |
| Benzylcarbinol | 219,4  | 2,35  | 213,95  | 3,1   | 60   | 50 : 2,5  | *549 | [44] |
| Phénylpropanol | 235,6  | 18,55 | 216,9   | 0,15  | 93   | 95 : 0,5  | 568g | [45] |

Le terpinéol β (210,5) [50 : 3,8] et le décanol-1 (232,8) [95 : 0,5] donnent une quasi-az. L'octanol-1 (195,2) [50 : 3,5] et le citronellol (224,4) [90 : 1,0] donnent une z. f. p.; l'octanol-2 (180,4) [50 : 2,8], le linalool (198,6) [75 : 1,5] et le géranol (229,6) [90 : 1,0], une z. m. p.; l'heptanol-1 (176,15) et l'alcool cinnamique (257,0), une z. l. p.

XYLIDINE AS. O. (225,5)

|             |       |      |         |       |    |   |   |      |
|-------------|-------|------|---------|-------|----|---|---|------|
| Éthanediol  | 197,4 | 28,1 | < 189,0 | > 8,4 | —  | — | — | [46] |
| Citronellol | 224,4 | 1,1  | 223,5   | 0,9   | 40 | — | — | [47] |

Le benzylcarbinol (219,4) et le phénylpropanol (235,6) donnent une z. l. p.; le phénylcarbinol (205,25), une z. à peu près idéale.

ISOAMYLANILINE (256,0)

Le phénylpropanol (235,6) donne une z. f. p.; le benzylcarbinol, une z. l. p.

ORTHOPHÉNYLÈNE-DIAMINE (258,6)

Le phénylpropanol (235,6) donne une z. f. p.; l'éthanediol (197,4), une z. m. p.; le benzylcarbinol (219,4), une z. l. p.; le menthol (216,3), une z. t. l. p.

Alcools et Amines-oxydes

ORTHOANISIDINE (219,0)

|            |       |      |         |       |      |   |   |      |
|------------|-------|------|---------|-------|------|---|---|------|
| Éthanediol | 197,4 | 21,6 | < 193,5 | > 3,9 | > 41 | — | — | [48] |
| Menthol    | 216,3 | 2,7  | < 216,0 | > 0,3 | —    | — | — | [49] |

Le phénylcarbinol (205,25) donne une z. l. p.

ORTHOPHÉNÉTIDINE (232,5)

|            |       |      |       |     |      |   |     |      |
|------------|-------|------|-------|-----|------|---|-----|------|
| Éthanediol | 197,4 | 35,1 | 194,8 | 2,6 | 33,2 | — | 561 | [50] |
| Décanol-1  | 232,8 | 0,3  | 232,0 | 0,5 | > 52 | — | —   | [51] |

Le phénylpropanol (235,6) donne une quasi-az. p.; le terpinéol α (218,85), une z. m. p.; le menthol (216,3) et le benzylcarbinol (219,4), une z. l. p.; le phénylcarbinol (205,25), une z. t. l. p.

PARAPHÉNÉTIDINE (249,9)

|            |       |      |        |      |   |   |     |      |
|------------|-------|------|--------|------|---|---|-----|------|
| Éthanediol | 197,4 | 52,5 | 197,35 | 0,05 | 3 | — | 561 | [52] |
|------------|-------|------|--------|------|---|---|-----|------|

L'alcool cinnamique (257,0) donne une z. f. p.; le phénylpropanol (235,6), une z. l. p.

Alcools-amines et Alcools-oxydes

DIÉTHYLAMINOÉTHANOL (162,2)

Le butylglycol (171,15) [50 : — 2,0] donne une z. f. p.; le propylglycol (151,35), une z. m. p.; l'éthylglycol (135,3), une z. t. l. p.



AMINOÉTHANOL (170,8)

Butylglycol | 171,15 | 0,35 | 166,95 | 3,85 | 43 | 50 : — 2,3 | — | [53]

Le propylglycol (151,35) [50 : — 2,8] et le méthylidiglycol (192,95) donnent une z. l. p.; l'éthylglycol (135,3) [55 : — 3,2], une z. à peu près idéale, ce qui est remarquable vu le fort échauffement à la mixtion.

Alcools-amines et Amides

L'éthanamide (221,15) donne une z. m. p. avec le diéthylaminoéthanol (162,2) et avec l'aminoéthanol (170,8), une z. f. p. avec la diéthanolamine (268,0).

La propanamide (222,2) donne une z. m. p. avec l'aminoéthanol (170,8).

Alcools-amines et Amines

DIÉTHYLAMINOÉTHANOL (162,2)

Diméthylaniline | 194,15 | 31,95 | < 160,5 | > 1,7 | > 58 | — | — | [54]

La méthylaniline (196,25) donne une z. f. p.; l'aniline (184,35), une z. m. p.

AMINOÉTHANOL (170,8)

|                      |        |       |         |       |      |            |      |
|----------------------|--------|-------|---------|-------|------|------------|------|
| Aniline              | 184,35 | 13,55 | 170,3   | 0,5   | 90   | 51 : — 2,7 | [55] |
| o.-diméthyltoluidine | 185,3  | 14,5  | 161,0   | 9,8   | 50   | —          | [56] |
| Diméthylaniline      | 194,15 | 23,35 | 163,5   | 7,3   | 55   | ◆          | [57] |
| Méthylaniline        | 196,25 | 25,45 | 167,5   | 3,3   | 70   | —          | [58] |
| p.-diméthyltoluidine | 210,2  | 39,4  | < 169,0 | > 1,8 | > 75 | —          | [59] |
| Diéthylaniline       | 217,05 | 46,25 | < 169,0 | > 1,8 | > 82 | —          | [60] |

◆ Le point de démixtion de l'azéotrope [57] est 95°. A 16°, la phase liquide la plus dense occupe 60 p. c. du volume total.

L'orthotoluidine (200,35) donne une z. t. f. p.; la variété méta (203,1) et la xylydine as. m. (214,0), une z. f. p.

Alcools-amines et Cétones

L'AMINOÉTHANOL (170,8) donne une z. m. p. avec la cyclohexanone (155,7); légèrement p. avec la cyclopentanone (130,65), la dipropylcétone (143,55) et l'acétophénone (202,0).

Alcools-amines et Halogénures

AMINOÉTHANOL (170,8)

|                    |        |       |        |      |      |    |      |
|--------------------|--------|-------|--------|------|------|----|------|
| Chlorbenzène       | 131,75 | 39,05 | 128,55 | 3,2  | 13,5 | §  | [61] |
| Bromobenzène       | 156,1  | 14,7  | 145,0  | 11,1 | 22   | §§ | [62] |
| Orthochlortoluène  | 159,2  | 11,6  | 146,5  | 12,7 | 26   | —  | [63] |
| Parachlortoluène   | 162,4  | 8,4   | 148,2  | 14,2 | 28   | —  | [64] |
| Paradichlorbenzène | 174,4  | 3,6   | 154,6  | 16,2 | 35   | †  | [65] |
| Orthodichlorbenz.  | 179,5  | 8,7   | 157,3  | 13,5 | 40   | —  | [66] |
| Orthobromotoluène  | 181,5  | 10,7  | 157,8  | 13,0 | 42   | —  | [67] |
| Métabromotoluène   | 184,3  | 13,5  | 159,3  | 11,5 | 44   | —  | [68] |
| Iodobenzène        | 188,45 | 17,65 | 161,0  | 9,8  | 45   | —  | [69] |

§ Le point de démixtion de [61] est 120° environ. §§ Pour [62], il est de 59°5. † Pour [65], il est de 104°5.



### Alcools-amines et Hydrocarbures

#### AMINOÉTHANOL (170,8)

|                    |        |       |        |        |     |   |      |
|--------------------|--------|-------|--------|--------|-----|---|------|
| Méthylcyclohexane  | 101,15 | 69,65 | <100,5 | > 0,65 | <10 | — | [70] |
| Octane normal      | 125,75 | 49,05 | <123,0 | > 2,75 | <16 | — | [71] |
| Éthylbenzène       | 136,15 | 34,65 | 131,0  | 5,15   | 15  | — | [72] |
| Métaxylène         | 139,2  | 31,6  | 133,0  | 6,2    | 18  | — | [73] |
| Orthoxylène        | 144,3  | 26,5  | <138,0 | > 6,3  | 20  | — | [74] |
| Pinène $\alpha$    | 155,8  | 15,0  | 142,0  | 13,8   | 25  | — | [75] |
| Propylbenzène      | 159,3  | 11,5  | <147,0 | >12,3  | <30 | — | [76] |
| Camphène           | 159,6  | 11,2  | 144,0  | 15,6   | 28  | — | [77] |
| Mésitylène         | 164,6  | 6,2   | 148,5  | 16,1   | 30  | — | [78] |
| Terpinène $\alpha$ | 173,4  | 2,6   | <154,0 | >16,8  | <36 | — | [79] |
| Paracymène         | 176,7  | 5,9   | 154,7  | 16,3   | 37  | — | [80] |
| Dipentène          | 177,7  | 6,9   | 153,0  | 17,8   | 37  | — | [81] |
| Butylbenzène       | 183,1  | 12,3  | <158,5 | >12,3  | <48 | — | [82] |

L'hexane (68,8), le cyclohexane (80,75) et le naphthalène (218,0) donnent une z. f. p.; le benzène (80,15), les méthyl-naphthalènes  $\beta$  (241,15) et  $\alpha$  (244,6), une z. m. p.; le diphénylméthane (265,4), une z. l. p.

### Alcools-amines et Oxydes

#### DIÉTHYLAMINOÉTHANOL (162,2)

|                  |        |      |        |       |     |   |      |
|------------------|--------|------|--------|-------|-----|---|------|
| Anisol           | 153,85 | 8,4  | <148,0 | > 5,3 | >19 | — | [83] |
| Oxyde d'isoamyle | 173,2  | 11,0 | <156,5 | > 5,7 | >58 | — | [84] |

L'oxyde d'isobutyle (122,3) donne une z. f. p.

#### AMINOÉTHANOL (170,8)

|                             |        |       |        |       |      |    |      |
|-----------------------------|--------|-------|--------|-------|------|----|------|
| Oxyde de butyle             | 142,4  | 28,4  | 136,5  | 5,9   | 16   | —  | [85] |
| Anisol                      | 153,85 | 16,95 | 145,75 | 8,1   | 25,5 | †  | [86] |
| Ox. M. et benzyle           | 167,8  | 3,0   | 150,5  | 17,3  | 28   | —  | [87] |
| Phénétol                    | 170,45 | 0,35  | 151,0  | 19,45 | 30   | —  | [88] |
| Oxyde d'isoamyle            | 173,2  | 2,4   | 149,5  | 21,3  | 30,5 | *  | [89] |
| Cinéol                      | 176,35 | 5,55  | 153,4  | 17,4  | 36   | ** | [90] |
| Ox. M. et <i>p</i> .crésyle | 177,05 | 6,25  | 154,5  | 16,3  | 37   | —  | [91] |
| Ox. É. et benzyle           | 185,0  | 14,2  | 159,8  | 11,0  | 45   | —  | [92] |
| Ox. d'amyle n.              | 187,5  | 16,7  | <160,0 | >10,8 | <50  | —  | [93] |
| Ox. de P. et phényle        | 190,5  | 19,7  | 162,5  | 8,3   | 55   | —  | [94] |
| Ox. M. et isobornyl.        | 192,4  | 21,6  | <165,0 | > 5,8 | <62  | —  | [95] |

† Le point de démixtion de [86] est 76° et de [90] est 150°4. \* Dans [89], il y a hétéroazéotropie qui permet une purification particulièrement facile. A 22°, la phase liquide la plus dense y occupe 23,5 p. c. du volume total. \*\* Dans [90], la phase liquide la plus dense (la plus concentrée en aminoéthanol) occupe, à 20°, 29,3 p. c. du volume total.

L'oxyde d'isobutyle (122,3) donne une z. t. f. p.

### Alcools-amines et Phénols

Avec le diéthylaminoéthanol (162,2), l'orthocrésol (191,1) donne une z. l. n.

Avec l'aminoéthanol (170,8), le phénol (182,2) donne une z. m. n.; l'orthocrésol (191,1), une z. l. n.; le paracrésol (201,7), une z. t. l. n.

### Alcools-oxydes et Amines

Avec le PROPYLEGLYCOL (151,35), l'orthodiméthyltoluidine (185,3) donne une z. m. p.; la benzylamine (185,0), une z. l. n.; l'aniline (184,35) [50 : — 4,0], une z. f. l. n.

#### BUTYLEGLYCOL (171,15)

$\alpha$ -diméthyltoluidine [185,3 | 14,15 | 170,95 | 0,2 | 88 | — | — | 96]

La diméthylaniline (194,15) [50 : 2,2] donne une z. m. p.; la méthylaniline (196,25) [50 : 0,51], une z. l. p.; l'aniline (184,35) [26 : — 1,8], une z. l. n.; la benzylamine (185,0), une z. m. n.

#### METHYLEGLYCOL (192,95)

|                             |        |      |         |       |    |          |   |      |
|-----------------------------|--------|------|---------|-------|----|----------|---|------|
| $\alpha$ -diméthyltoluidine | 185,3  | 7,65 | < 183,0 | > 2,3 | —  | —        | — | [97] |
| Diméthylaniline             | 194,15 | 1,2  | 184,85  | 8,1   | 49 | 61 : 0,7 | — | [98] |
| Méthylaniline               | 196,25 | 3,3  | 190,0   | 2,95  | 60 | —        | — | [99] |

La diéthylaniline (217,05) donne une z. f. p.; l'aniline (184,35) [50 : — 8,6], une z. idéale. Cette sorte d'idéalité est très rarement concomitante à un si fort échauffement à la mixtion.

### Amides et Amines

#### ÉTHANAMIDE (221,15)

|                             |        |       |         |        |      |                     |      |       |
|-----------------------------|--------|-------|---------|--------|------|---------------------|------|-------|
| $\alpha$ -diméthyltoluidine | 185,3  | 35,85 | 177,95  | 7,35   | 16,5 | Ξ174                | 561  | [100] |
| Diméthylaniline             | 194,15 | 27,0  | 186,95  | 7,2    | 17,5 | Ξ120,5              | *571 | [101] |
| Méthylaniline               | 196,25 | 24,9  | 193,8   | 2,45   | 14   | Ξ <sub>c</sub> 45,5 | —    | [102] |
| Orthotoluidine              | 200,35 | 20,8  | 198,55  | 1,8    | 12   | Ξ <sub>c</sub> 24,3 | *571 | [103] |
| Paratoluidine               | 200,55 | 20,6  | 198,7   | 1,85   | 12   | —                   | —    | [104] |
| Metatoluidine               | 203,1  | 18,05 | 200,95  | 2,15   | 14   | Ξ <sub>c</sub> <—3  | —    | [105] |
| Éthylaniline                | 205,5  | 15,65 | 199,0   | 6,5    | 18   | —                   | —    | [106] |
| $\beta$ -diméthyltoluidine  | 210,2  | 10,95 | 194,0   | 16,2   | 22   | —                   | —    | [107] |
| Nyldine as. m.              | 214,0  | 7,15  | < 209,5 | > 4,5  | 21   | —                   | —    | [108] |
| Diéthylaniline              | 217,05 | 4,1   | 198,05  | 19,0   | 24   | Ξ179                | 549  | [109] |
| Nyldine as. o.              | 225,5  | 4,35  | < 213,5 | > 7,65 | < 29 | —                   | —    | [110] |

La lettre Ξ marque la température de démixtion, liquide si elle n'est pas affectée d'un indice (c. initiale de congélation). Il y a donc démixtion liquide à température élevée, dans [100], [101] et [109].

L'orthophénylène diamine (258,6) et la naphtylamine (300,8) donnent une z. f. p.; l'aniline (184,35), une z. m. p.

#### PROPANAMIDE (222,2)

|                             |        |       |         |       |      |   |      |       |
|-----------------------------|--------|-------|---------|-------|------|---|------|-------|
| $\alpha$ -diméthyltoluidine | 185,3  | 36,9  | 182,5   | 2,8   | —    | — | —    | [111] |
| Diméthylaniline             | 194,15 | 28,05 | 190,5   | 3,65  | 15,5 | — | *554 | [112] |
| Orthotoluidine              | 200,35 | 21,85 | 200,25  | 0,1   | 2,5  | — | —    | [113] |
| Éthylaniline                | 205,5  | 16,7  | < 204,0 | > 1,5 | > 12 | — | —    | [114] |
| $\beta$ -diméthyltoluidine  | 210,2  | 12,0  | 199,0   | 11,2  | 20   | — | —    | [115] |
| Nyldine as. m.              | 214,0  | 8,2   | < 212,0 | > 2,0 | < 27 | — | —    | [116] |
| Diéthylaniline              | 217,05 | 5,15  | 203,15  | 13,9  | 23   | — | *549 | [117] |
| Nyldine as. o.              | 225,5  | 3,3   | 220,5   | 5,0   | 28   | — | —    | [118] |

La méthylaniline (196,25) donne une quasi-az. positive; les toluidines  $\beta$ . et  $m$ . (200,55 et 203,1), une z. f. p.; l'orthophénylène diamine (258,6), une z. m. p.; l'aniline (184,35) et la naphtylamine  $\alpha$  (300,8), une z. l. p.

## Amides et Amines-oxydes

### ÉTHANAMIDE (221,15)

Orthophénétidine | 232,5 | 11,35 | 216,0 | 5,15 | 55 | — | — | [119]

La phénétidine *p.* (249,9) donne une z. f. p.

### PROPANAMIDE (222,2)

Orthophénétidine | 232,5 | 10,3 | <222,0 | > 0,2 | — | — | — | [120]

## Amines et Amines

A ce cas sont consacrées quelques lignes de notre Communication sur les Azéotropes homofonctionnels (ci-avant, p. 155). Nous y renvoyons le lecteur. On y trouvera 3 azéotropes formés chacun de deux amines.

## Amines et Cétones

### PROPYLAMINE (49,7)

Acétone (di M. két.) | 56,15 | 6,45 | < 48,0 | > 1,7 | < 80 | — | — | \*542 | [121]

Avec la méthyléthylcétone (79,6), il y a z. m. p.

### DIÉTHYLAMINE (55,9)

Acétone | 56,15 | 0,25 | 51,55 | 4,35 | 62 | — | — | \*542 | [122]

Cet azéotrope avait déjà été déterminé par MARSHALL, en 1906 [Bibl. 702].

La méthyléthylcétone (79,6) [90 : 1,5] donne une z. m. p., la méthylisopropylcétone (95,4), une z. l. p.

### ISOBUTYLAMINE (68,0)

Acétone | 56,15 | 11,85 | < 56,0 | > 0,15 | > 4 | — | — | [123]

La méthylisopropylcétone (95,4) donne une z. m. p.

### BUTYLAMINE (77,8)

Méthyléthylcétone | 79,6 | 1,8 | 74,0 | 3,8 | 65 | — | — | [124]

L'acétone (56,15) donne une z. m. p.

### TRIÉTHYLAMINE (89,35)

Méthyléthylcétone | 79,6 | 9,75 | < 79,0 | > 0,6 | < 25 | — | — | [125]

Ici aussi l'acétone (56,15) donne une z. m. p.

### DIPROPYLAMINE (109,2)

Diéthylcétone | 102,05 | 7,15 | < 101,0 | > 1,05 | > 18 | — | — | [126]

M. isobutylcétone | 116,05 | 6,85 | < 108,5 | > 0,7 | > 68 | — | — | [127]

La méthyléthylcétone (79,6) donne une z. m. p.; l'éthylpropylcétone (123,3), une z. f. p.

### ANILINE (184,35)

Nous n'avons trouvé aucun azéotrope. Mieux : la cyclohexanone (155,7) [10 : — 1,5], l'acétophénone (202,0) [90 : — 0,2] et le camphre (209,1) ne donnent qu'une zéotropie idéale ou à peu près. Dans le cas de l'acétophénone, la mixtion est faite à 21°.

### ORTHODIMÉTHYLTOLUIDINE (185,3)

De même ici, avec l'acétophénone (202,0) [10 : — 0,2] et le camphre (209,1).

### DIMÉTHYLANILINE (194,15)

L'acétophénone (202,0) [47 : — 0,8] donne une z. l. p.; le camphre (209,1) et l'éthylphénylcétone (217,7) [90 : 0,0], une z. à peu près idéale.

### MÉTHYLANILINE (196,25)

La fenchone (193,6) donne une z. f. n.; l'acétophénone (202,0) [50 : — 0,5], une z. m. n.; le camphre (209,1) et l'éthylphénylcétone (217,7), une z. t. l. n.

### ORTHOTOLUIDINE (200,3)

Acétophénone | 202,0 | 1,7 | 203,65 | — 1,65 | 32 | 50 : — 0,5 | \*554 | [128]

Le point de Bancroft de cet azéotrope négatif serait : 49<sup>mm</sup> et 114°. — Le camphre (209,1) donne une z. à peu près idéale; l'éthylphénylcétone (217,7), [90 : — 0,1], une z. m. n.

L'azéotrope est à peu près le même avec la *paratoluidine* (200,5); et les systèmes zéotropiques, aussi. Quant à la *métatoluidine* (203,1), la z. qu'elle donne avec le camphre est l. n., et avec la pulégone (223,8) [90 : — 0,5], à peu près idéale.

### ÉTHYLANILINE (205,5)

L'acétophénone (202,0) [50 : — 0,3] et le camphre (209,1) donnent une z. m. n.; l'éthylphénylcétone (217,7), une z. l. n.

### XYLIDINE AS. m (214,0)

L'acétophénone (202,0) donne une z. à peu près idéale; le camphre (209,1), une z. l. n.; l'éthylphénylcétone (217,7), une z. m. n.

### DIÉTHYLANILINE (217,05)

Éthylphénylcétone | 217,7 | 0,65 | < 216,6 | > 0,45 | > 53 | 50 : — 0,8 | — | [129]

L'acétophénone (202,0) [40 : 0,0] donne une z. m. p.; la paraméthylacétophénone (226,35), une z. l. p.; la pulégone (223,8) [84 : — 0,4] et la carvone (231,0) [90 : — 0,1], une z. à peu près idéale; le camphre (209,1), une z. l. n.

## Amines et Halogénures

### ANILINE (184,35)

|                    |        |      |        |      |      |                |              |
|--------------------|--------|------|--------|------|------|----------------|--------------|
| Paradichlorbenzène | 174,4  | 9,95 | 173,95 | 0,45 | 12   | $\xi_c = 45,5$ | 571   130    |
| Orthodichlorbenz.  | 179,5  | 4,85 | 177,4  | 2,1  | 30   | 44 : 5,05      | —   [131]    |
| Orthobromotoluène  | 181,5  | 2,85 | 178,45 | 3,05 | 35   | 50 : 3,8       | *542   [132] |
| Métabromotoluène   | 184,3  | 0,05 | 179,9  | 4,4  | 39   | 40 : 2,5       | —   [133]    |
| Perchloréthane     | 184,8  | 0,45 | 176,75 | 7,6  | 34   | $\xi_c = 101$  | 549   [134]  |
| Parabromotoluène   | 185,0  | 0,65 | 180,2  | 4,15 | 44   | —              | *542   [135] |
| Iodobenzène        | 188,45 | 4,1  | 181,6  | 2,75 | < 60 | 50 : 4,0       | *571   [136] |

Le chlorbromobenzène *p.* (196,4) donne une quasi-az. p.; le bromobenzène (156,1) [40 : 4,2], les chlortoluènes *o.* (159,2) [50 : 4,0] et *p.* (162,4) [40 : 4,5], une z. m. p.; le chlorbenzène (131,75) [48 : 4,5], une z. t. l. p.; le tétrachloréthane s. (146,2) [39 : — 1,1], une z. l. n.; enfin, le pentachloréthane (162,0) [15 : 1,3], une z. t. l. n.

### ORTHODIMÉTHYLTOLUIDINE (185,3)

Le bromotoluène *m.* (184,3) donne une quasi-az. p.; le bromotoluène *o.* (181,5) et l'iodobenzène (188,45), une z. m. p.; le chlortoluène *p.* (162,4), une z. à peu près idéale; le pentachloréthane (162,0), le dichlorbenzène *p.* (174,4), et le chlorbromobenzène *p.* (196,4), une z. m. n.; enfin, le dichlorbenzène *o.* (179,5), une z. t. f. n.



### DIMÉTHYLANILINE (194,15)

Ici, non plus, aucun azéotrope. Et le caractère est négatif. Le trichlorbenzène *s.* (208,4) donne une *z. f. n.*; les deux dichlorbenzènes *p.* et *o.* (174,4 et 179,5) et les trois bromotoluènes (181,5; 184,3; 185,0) donnent une *z. m. n.*; l'iodotoluène *p.* (214,5), une *z. l. n.*; le chlorure de benzyldène (205,2), une *z.* à peu près idéale.

### MÉTHYLANILINE (196,25)

Le bromotoluène *m.* (184,3) et l'iodbenzène (188,45) donnent une *z. f. p.*; le dichlorbenzène *o.* (179,5), une *z. l. p.*; le dichlorbenzène *p.* (174,4) et le trichlorbenzène *s.* (208,4), une *z.* à peu près idéale.

### ORTHOTOLUIDINE (200,35) et PARATOLUIDINE (200,55)

L'iodbenzène (188,45) donne une quasi-az. positive; le bromotoluène *p.* (185,0) et l'iodotoluène *p.* (214,5), une *z. f. p.*; le bromotoluène *o.* (181,5) et le dibromobenzène *p.* (220,25), une *z. m. p.*

Avec la MÉTATOLUIDINE (203,1), l'iodotoluène *p.* (214,5) donne la quasi-az. positive; l'iodbenzène (188,45), une *z. f. p.*; le bromotoluène *o.* (181,5) et le dibromobenzène *p.* (220,25), une *z. m. p.*

Avec la MONOÉTHYLANILINE (205,5), l'iodbenzène (188,45) et le dibromobenzène *p.* (220,25) donnent une *z. l. p.*

Avec la PARADIMÉTHYLTOLUIDINE (210,2), le chlorbromobenzène *p.* (196,4) et le dibromobenzène *p.* (220,25) donnent une *z. m. n.*

Enfin, la DIÉTHYLANILINE (217,05) donne avec le dibromobenzène *p.* (220,25) une zéotropie à peu près idéale.

## Amines et Hydrocarbures

### ÉTHYLAMINE (16,55)

Isopropyléthylène | 20,6 | 4,05 | < 15,4 | > 1,15 | > 54 | 50 : 2,5 | — | [137]

L'isopentane (27,95) donne une *z.* fortement positive.

### PROPYLAMINE (49,7)

Cyclopentane | 49,3 | 0,4 | 47,0 | 2,3 | 52 | 50 : 2,5 | — | [138]

Le diisopropyle (58,0) donne une quasi-az. *p.*; le pentane (36,15) [10 : 1,4], une *z. m. p.*; l'isopentane (27,95) [10 : 1,4], une *z. l. p.*

### DIÉTHYLAMINE (55,9)

Diisopropyle | 58,0 | 2,1 | < 55,0 | > 0,9 | < 62 | — | — | [139]

L'hexane (68,8) [86 : 0,9] donne une *z. f. p.*; le méthylcyclopentane (72,0) [90 : 0,7], une *z. m. p.*; le pentane (36,15) [10 : 1,1] et le triméthyléthylène (37,1) [10 : 1,0], une *z. l. p.*

### ISOBUTYLAMINE (68,0)

Hexane normal | 68,8 | 0,8 | < 66,5 | > 1,5 | > 52 | 50 : 2,5 | — | [140]

Le cyclohexane (80,75) donne une *z. f. p.*; le cyclopentane (49,3) [10 : 1,0] et le benzène (80,15), une *z. m. p.*; le pentane (36,15) [10 : 1,1], une *z. l. p.*

### BUTYLAMINE (77,8)

Méthylcyclopentan. | 72,0 | 5,8 | < 77,5 | > 0,3 | — | — | — | [141]  
Cyclohexane | 80,75 | 2,95 | 76,5 | 1,3 | 60 | 50 : 2,4 | — | [142]



TRIÉTHYLAMINE (89,35)

Le benzène (80,15) [10 : 1,2], l'heptane norm. (98,4) et le méthylcyclohexane (101,15) donnent une z. f. p.; l'hexane (68,8) et le méthylcyclopentane (72,0), une z. l. p.

DIPROPYLAMINE (109,2)

|             |        |      |        |       |     |          |   |       |
|-------------|--------|------|--------|-------|-----|----------|---|-------|
| Diisobutyle | 109,4  | 0,2  | <103,0 | > 1,2 | <54 | —        | — | [143] |
| Toluène     | 110,75 | 1,55 | <108,5 | > 0,7 | >53 | 20 : 2,0 | — | [144] |

L'heptane (98,4) [5 : 0,7] et le diméthylcyclohexane 1.3 (120,7) donnent une zéotropie fortement positive.

DIISOBUTYLAMINE (138,5)

|            |       |     |        |       |     |   |   |       |
|------------|-------|-----|--------|-------|-----|---|---|-------|
| Métaxylène | 139,2 | 0,7 | <137,5 | > 1,0 | >51 | — | — | [145] |
|------------|-------|-----|--------|-------|-----|---|---|-------|

ANILINE (184,35)

|                    |       |       |        |       |      |            |      |       |
|--------------------|-------|-------|--------|-------|------|------------|------|-------|
| Pinène $\alpha$    | 155,8 | 28,55 | 155,25 | 0,55  | 15   | 20 : 4,6   | 542  | [146] |
| Camphène           | 159,6 | 24,75 | 157,5  | 2,1   | 15   | $\xi_c=30$ | 549  | [147] |
| Diisoamyle         | 160,1 | 24,25 | <159,5 | > 0,6 | <22  | —          | —    | [148] |
| Pinène $\beta$     | 163,8 | 20,55 | 161,8  | 2,0   | 23   | 25 : 5,0   | —    | [149] |
| Pseudocumène       | 168,2 | 16,15 | <167,8 | > 0,4 | <13  | 15 : 3,9   | *542 | [150] |
| m-Menthène-8       | 170,8 | 13,35 | <167,5 | > 3,3 | <34  | —          | —    | [151] |
| Décane normal      | 173,3 | 11,05 | <169,5 | > 3,8 | <36  | —          | —    | [152] |
| Terpinène $\alpha$ | 173,4 | 10,95 | 169,5  | 3,9   | 32   | 50 : 6,0   | —    | [153] |
| Cymène para        | 176,7 | 7,65  | 173,5  | 3,2   | 27   | 25 : 4,2   | —    | [154] |
| Dipentène          | 177,7 | 6,65  | 171,3  | 6,4   | 39   | 50 : 4,8   | 542  | [155] |
| Indène             | 182,6 | 1,75  | 179,75 | 2,65  | 41,5 | —          | 561  | [156] |
| Butylbenzène       | 183,1 | 1,25  | 177,8  | 5,3   | 46   | 50 : 4,5   | —    | [157] |
| Terpinolène        | 184,6 | 0,25  | 175,8  | 8,55  | 52   | —          | —    | [158] |

Le mésitylène (164,6) [20 : 5,0] donne une quasi-az. p.; le phényléthylène (145,8) [5 : 1,7], l'isopropylbenzène (152,8) [10 : 2,2] et le propylbenzène (159,3) [10 : 2,0] donnent une z. f. p.; l'heptane (98,4) [10 : 1,8], le méthylcyclohexane (101,15), le diméthyl-1-3-cyclohexane (120,7), l'octane (125,75), l'éthylbenzène (136,15) [10 : 1,9], le xylène *p.* (138,45) [10 : 2,0], le xylène *m.* (139,2) [50 : 4,2], le xylène *o.* (144,3) [50 : 4,0], le triéthylbenzène *s.* (215,5) [95 : 2,0] et le naphthalène (218,0), une z. m. p.; l'hexane (68,8) [51 : 2,2], le cyclohexane (80,75) [10 : 1,3], le toluène (110,75) [52 : 4,8] et le méthyl-naphthalène  $\beta$  (241,15), une z. l. p.; enfin, le benzène (80,15) [52 : 3,7], une z. t. l. p.

ORTHODIMÉTHYLTOLUIDINE (185,3)

Le pinène  $\alpha$  (155,8) [5 : 0,2] et le camphène (159,6) donnent une z. m. p.; le cymène *p.* (176,7), une z. t. l. p.; le mésitylène (164,6) [10 : 0,1], le pseudocumène (168,2) [10 : 0,0], l'indène (182,6) et le naphthalène (218,0), une z. à peu près idéale.

DIISOAMYLAMINE (188,2)

Le dipentène (177,7) et l'indène (182,6) donnent une z. f. p.; le cymène *p.* (176,7), une z. m. p.; le camphène (159,6), une z. l. p.

DIMÉTHYLANILINE (194,15)

Le terpinène  $\alpha$  (173,4) [10 : 0,6] et le dipentène (177,7) [10 : 0,8] donnent une z. m. p.; le camphène (159,6), le pinène  $\beta$  (163,8), le cymène *p.* (176,7) et le pinène  $\alpha$  (155,8), une z. l. p.; le propylbenzène (159,3), le mésitylène (164,6) [5 : 0,2], l'indène (182,6) [7 : 0,2] et le naphthalène (218,0), une z.  $\sim$  idéale.

MÉTHYLANILINE (196,25)

Dipentène | 177,7 | 18,55 | < 177,2 | > 0,5 | < 11 | 10 : 1,5 | — | [159]

Le terpinène  $\alpha$  (173,4) [5 : 1,0], le camphène (159,6) et le pinène  $\beta$  (163,8) donnent une z. f. p.; le pinène  $\alpha$  (155,8) [5 : 0,9], le cymène  $p$ . (176,7), l'indène (182,6) et le triéthylbenzène s. (215,5), une z. m. p.; le mésitylène (164,6) [10 : 1,5] et le naphthalène (218,0), une z. l. p.

ORTHOTOLUIDINE (200,35)

Le triéthylbenzène s. (215,5) [95 : 0,2] donne une quasi-az. p.; le butylbenzène (183,1), une z. f. p.; le cymène  $p$ . (176,7), une z. m. p.; l'indène (182,6) et le naphthalène (218,0), une z. l. p.

PARATOLUIDINE (200,55)

Terpinolène | 184,6 | 15,95 | < 183,5 | > 1,1 | — | — | — | [160]

L'indène (182,6) et le naphthalène (218,0) donnent une z. l. p.

MÉTATOLUIDINE (203,1)

Le butylbenzène (183,1) et le naphthalène (218,0) donnent une z. m. p.

ÉTHYLANILINE (205,5)

Le terpinolène (184,6) donne une z. f. p.; le naphthalène (218,0), une z. m. p.

XYLIDINE *as. m.* (214,0)

Triéthylbenzène s. | 215,5 | 1,5 | < 212,5 | > 1,5 | > 51 | — | — | [161]

DIÉTHYLANILINE (217,05)

Que le méthyl-naphthalène  $\beta$  (241,15) donne une z. idéale, c'est chose très normale. Mais on s'explique moins l'idéalité dans le cas du naphthalène (218,0), car le système, si les courbes ( $p$ ,  $t$ ) ont été bien tracées, auraient un point de Bancroft de coordonnées : 305<sup>mm</sup> et 181°, l'azéotropie cessant quand on se rapproche de la pression normale.

XYLIDINE *as. o.* (225,5)

Le naphthalène (218,0) donne une quasi-az. positive, le méthyl-naphthalène  $\beta$  (241,15), une z. m. p.

ORTHOPHÉNYLÈNE-DIAMINE (258,6)

|                         |       |      |         |       |      |   |   |       |
|-------------------------|-------|------|---------|-------|------|---|---|-------|
| M. naphthalène $\alpha$ | 244,6 | 14,0 | < 243,0 | > 1,6 | < 17 | — | — | [162] |
| Diphényle               | 256,1 | 2,5  | 249,7   | 6,4   | 37   | — | — | [163] |
| Diphénylméthane         | 265,4 | 6,8  | 254,0   | 4,6   | 70   | — | — | [164] |
| Acénaphène              | 277,9 | 19,3 | < 258,0 | > 0,6 | —    | — | — | [165] |

Le dibenzyle (284,5) donne une quasi-azéotropie positive.

NAPHTYLAMINE  $\alpha$  (300,8)

L'acénaphène (277,9) et le dibenzyle (284,5) donnent une z. l. p.

Amines et Nitrodérivés

NITROCYCLOHEXANE (205,4)

|               |       |     |         |       |     |   |   |       |
|---------------|-------|-----|---------|-------|-----|---|---|-------|
| Métatoluidine | 203,1 | 2,3 | < 203,0 | > 0,1 | > 4 | — | — | [166] |
| Éthylaniline  | 205,5 | 0,1 | < 204,8 | > 0,6 | —   | — | — | [167] |

La méthylaniline (196,25) donne une z. f. p.; l'aniline (184,35) et la toluidine *o.* (200,35), une z. m. p.; la diméthyltoluidine *o.* (185,3) et la diméthylaniline (194,15), une z. l. p.

NITROBENZÈNE (210,75)

|                     |        |      |        |       |    |          |     |       |
|---------------------|--------|------|--------|-------|----|----------|-----|-------|
| p-diméthyltoluidine | 210,2  | 0,55 | < 210  | > 0,2 | —  | —        | —   | [168] |
| Diéthylaniline      | 217,05 | 6,3  | 210,72 | 0,03  | 97 | 95 : 0,4 | 571 | [169] |

L'éthylaniline (205,5) [50 : 2,5] donne une quasi-az. p.; l'aniline (184,35) [55 : 2,35], la benzylamine (185,0), la méthylaniline (196,25) [10 : 0,2] et la xylidine as. m. (214,0), une z. l. p.; la diméthylaniline (194,15) [19 : — 0,2], les toluidines (200,35; 200,55; 203,1) et la xylidine as. o. (225,5), une z. à peu près idéale.

ORTHONITROTOLUÈNE (221,75)

|                |        |     |        |     |    |         |     |       |
|----------------|--------|-----|--------|-----|----|---------|-----|-------|
| Diéthylaniline | 217,05 | 4,7 | 216,85 | 0,2 | 12 | 8 : 0,5 | 556 | [170] |
|----------------|--------|-----|--------|-----|----|---------|-----|-------|

L'éthylaniline (205,5) [50 : 2,3], la diméthyltoluidine p. (210,2) et la xylidine as. o. (225,5) donnent une z. l. p.; l'aniline (184,35) [10 : 0,6], la diméthylaniline (194,15) [10 : 0,0], la méthylaniline (196,25) [10 : 0,3], les toluidines o. (200,35) [5 : 0,1] et p. (200,55), ainsi que la xylidine as. m. (214,0), une z. à peu près idéale.

MÉTANITROTOLUÈNE (230,8)

La diéthylaniline (217,05) [5 : 0,4] donne une z. m. p.; la phénylène-o-diamine (258,6), une z. l. p.; l'isoamylaniline (256,0) [95 : 0,1], une z. à peu près idéale.

PARANITROTOLUÈNE (238,9)

La phénylène-o.-diamine (258,6) donne une z. m. p.; l'isoamylaniline (256,0), une z. t. l. p.

Amines et Oxydes

ÉTHYLAMINE (16,55)

Le furanne (31,7) donne une z. m. p.; l'oxyde d'éthyle (34,6), une z. l. p.; l'oxyde de méthyle et de propyle (38,95), une z. à peu près idéale.

PROPYLAMINE (49,7)

Le méthylal (42,3) [10 : — 0,3] donne une quasi-az. p.; l'oxyde d'éthyle (34,6) [6 : — 0,2], une z. l. p.

DIÉTHYLAMINE (55,9)

L'oxyde d'éthyle et de propyle (63,85) [80 : — 0,5] et le diméthylacétal (64,3) donnent une z. f. p.; le méthylal (42,3), une z. m. p.; l'oxyde d'éthyle (34,6) [5 : — 0,2] ainsi que l'oxyde de méthyle et de propyle (38,95), une z. l. p.

TRIÉTHYLAMINE (89,35)

|                  |       |      |        |        |   |   |   |       |
|------------------|-------|------|--------|--------|---|---|---|-------|
| Éthylal          | 87,95 | 1,4  | < 86,8 | > 1,15 | — | — | — | [171] |
| Oxyde de propyle | 90,1  | 0,75 | < 88,5 | > 0,85 | — | — | — | [172] |

L'oxyde d'éthyle (34,6) [5 : — 0,1] ainsi que l'oxyde d'éthyle et de propyle (63,85) donnent une z. à peu près idéale; l'acétal (103,55) [95 : — 0,2], une z. l. p.

DIPROPYLAMINE (109,2)

L'acétal (103,55) donne une quasi-az. positive; l'oxyde d'isobutyle (122,3), une z. l. p.; l'oxyde de propyle (90,1) [5 : 0,0], une z. à peu près idéale.

DIISOBUTYLAMINE (138,5)

L'anisol (153,85) donne une z. m. p.; l'oxyde d'isobutyle (122,3), une z. l. p.

### DIISOAMYLAMINE (188,2)

L'oxyde d'isoamyle (173,2) donne une z. m. p., le phénétol (170,45) et le cinéol (176,35), une z. l. p.

### ANILINE (184,35)

|                      |        |       |        |        |     |          |      |       |
|----------------------|--------|-------|--------|--------|-----|----------|------|-------|
| Oxyde d'isoamyle     | 173,2  | 11,15 | 169,35 | 3,85   | 28  | 25 : 1,9 | *561 | [173] |
| Cinéol               | 176,35 | 8,0   | 174,65 | 1,7    | 30  | 40:—2,0  | 548  | [174] |
| Ox. d'É. et benzyle  | 185,0  | 0,65  | 179,8  | 4,55   | 51  | 50 : 2,3 | —    | [175] |
| Oxyde d'amyle n.     | 187,5  | 3,15  | 177,5  | 6,85   | 55  | 50 : 2,5 | —    | [176] |
| Ox. P. et phényle    | 190,5  | 6,15  | <183,5 | > 0,85 | <82 | —        | —    | [177] |
| Ox. M. et isobornyl. | 192,4  | 8,05  | <183,8 | > 0,55 | <80 | —        | —    | [178] |

L'oxyde de méthyle et de *p.* crésyle (177,05) [12 : 1,0] donne une quasi-az. positive; l'oxyde de méthyle et de benzyle (167,8) [10 : 0,8], le phénétol (170,45) [15 : 1,2] et le vétratol (206,8), une z. f. p.; l'oxyde de butyle (142,4) [10 : 0,5] et l'anisol (153,85), une z. m. p.; l'oxyde d'isobutyle (122,3), une z. t. l. p.

### BENZYLAMINE (185,0)

|                  |        |      |        |       |      |          |   |       |
|------------------|--------|------|--------|-------|------|----------|---|-------|
| Oxyde d'isoamyle | 173,2  | 11,8 | 170,4  | 2,8   | 23   | 25 : 2,0 | — | [179] |
| Cinéol           | 176,35 | 8,65 | 175,6  | 0,75  | 16,5 | 10:—0,7  | — | [180] |
| Oxyde d'amyle n. | 187,5  | 2,5  | <180,0 | > 5,0 | <67  | —        | — | [181] |

L'oxyde de méthyle et de *p.* crésyle (177,05) donne une z. f. p.; l'oxyde de méthyle et de benzyle (167,8) et le phénétol (170,45), une z. m. p.

### ORTHODIMÉTHYLTOLUIDINE (185,35)

Le cinéol (176,35) [5 : — 0,1] et l'oxyde de méthyle et d'isobornyle (192,4) donnent une z. t. l. n.; le phénétol (170,45), l'oxyde de méthyle et de *p.*-crésyle (177,05) [10 : 0,1] et le vétratol (206,8), une z. à peu près idéale.

### DIISOAMYLAMINE (188,2)

L'oxyde d'isoamyle (173,2) donne une z. f. p., le cinéol (176,35) [5 : — 0,3], une z. m. p., l'oxyde de méthyle et de *p.*-crésyle (177,05) [5 : — 0,2], une z. l. p.

### DIMÉTHYLANILINE (194,15)

|                  |       |      |        |       |     |          |   |       |
|------------------|-------|------|--------|-------|-----|----------|---|-------|
| Oxyde d'amyle n. | 187,5 | 6,65 | <187,0 | > 0,5 | <27 | 25 : 1,7 | — | [182] |
|------------------|-------|------|--------|-------|-----|----------|---|-------|

L'oxyde d'isoamyle (173,2) [40 : 2,2] donne une z. m. p.; le phénétol (170,45) [5 : 0,2], le cinéol (176,35) [6 : 0,25], l'oxyde de méthyle et de *p.* crésyle (177,05) [10 : 0,7], l'oxyde d'éthyle et de bornyle (204,9) et le vétratol (206,8), une z. idéale ou à peu près.

### MÉTHYLANILINE (196,25)

L'oxyde d'isoamyle (173,2) [20 : 1,5] donne une z. f. p.; l'oxyde d'éthyle et d'isobornyle (203,8), une z. m. p.; le cinéol (176,35) [5 : 0,1] et l'oxyde de méthyle et de *p.*-crésyle (177,05), une z. l. p.

### MÉTATOLUIDINE (203,1)

|                      |       |     |        |       |     |   |   |       |
|----------------------|-------|-----|--------|-------|-----|---|---|-------|
| Ox. d'É. et isoborn. | 203,8 | 0,7 | <201,0 | > 2,1 | <60 | — | — | [183] |
|----------------------|-------|-----|--------|-------|-----|---|---|-------|

L'éther méthylique du terpinéol  $\alpha$  (216,2) donne une z. l. p.

### ÉTHYLANILINE (205,5)

|                     |       |     |        |       |     |   |   |       |
|---------------------|-------|-----|--------|-------|-----|---|---|-------|
| Ox. d'É. et bornyle | 204,9 | 0,6 | <203,0 | > 1,9 | <48 | — | — | [184] |
|---------------------|-------|-----|--------|-------|-----|---|---|-------|

L'oxyde de méthyle et d'isobornyle (192,4) donne une z. l. p.



### DIÉTHYLANILINE (217,05)

Ox.M. et terpényle  $\alpha$  | 216,2 | 0,85 | < 215,0 | > 1,2 | < 48 | 50 : 0,5 | — | [185]

Le méthylal isoamylique (210,8) [5 : 0,2] donne une z. f. p.; l'oxyde d'éthyle et d'isobornyle (203,8) [15 : 0,5] et le vétratol (206,8), une z. l. p.; l'anéthol (235,7), une z. t. l. p.; le safrol (236,9) [50 : 0,15], une z. à peu près idéale.

### ISOAMYLANILINE (256,0)

|                    |       |     |         |       |      |          |   |       |
|--------------------|-------|-----|---------|-------|------|----------|---|-------|
| Isosafrol          | 252,0 | 4,0 | < 250,0 | > 2,0 | < 36 | 40 : 0,3 | — | [186] |
| Ox. M. et eugényle | 254,7 | 1,3 | 250,5   | 4,2   | 42   | —        | — | [187] |

Le safrol (235,9) [15 : 0,2] donne une z. m. p.

### PHÉNYLÈNE-*o*-DIAMINE (258,6)

|                    |       |     |       |     |    |               |   |       |
|--------------------|-------|-----|-------|-----|----|---------------|---|-------|
| Isosafrol          | 252,0 | 6,6 | 249,2 | 2,8 | 30 | —             | — | [188] |
| Ox. M. et eugényle | 254,7 | 3,9 | 250,5 | 4,2 | 38 | —             | — | [189] |
| Ox. de phényle     | 259,0 | 0,4 | 251,2 | 7,4 | 46 | $\Sigma_c=87$ | — | [190] |

L'anéthol (235,7), le safrol (235,9) et l'oxyde de méthyle et d'isoeugényle (270,5) donnent une z. f. p.

### NAPHTYLAMINE $\alpha$ (300,8)

L'oxyde de phényle et de benzyle (286,5) donne une z. m. p.

## Amines et Oxydes-phénols

### GAÏACOL (205,05)

Éthylaniline | 205,5 | 0,45 | 204,4 | 0,65 | 55 | — | 568 [191]

La diméthylaniline (194,15), la méthylaniline (196,25) et la diéthylaniline (217,05) donnent une z. m. p.; l'aniline (184,35), une z. l. p.; la diméthyltoluidine *o*. (185,35), les trois toluidines (200,35; 200,55; 203,1) et la xylidine *as. m*. (214,0), une z. à peu près idéale.

### GUÉTHOL (216,5)

Diéthylaniline | 217,05 | 0,55 | < 216,2 | > 0,3 | > 57 | — | — | [192]

L'éthylaniline (205,5) donne une z. m. p.; la diméthylaniline (194,15), la méthylaniline (196,25), la diméthyltoluidine *p*. (210,2) et la xylidine *as. m*. (214,0), une z. l. p.; l'aniline (184,35) et la toluidine *m*. (203,1), une z. à peu près idéale.

### ÉTHER MONOMÉTHYLIQUE DU RÉSORCINOL (243,8)

L'isoamylaniline (256,0) et la phénylène-*o*-diamine (258,6) donnent une z.l.p.

### EUGÉNOL (254,8)

Isoamylaniline | 256,0 | 1,2 | < 254,5 | > 0,3 | — | — | — | [193]

La phénylène-*o*-diamine (258,6) donne une z. f. p.

## Amines et Phénols

### PHÉNOL (182,2)

|                             |        |      |       |      |      |   |     |       |
|-----------------------------|--------|------|-------|------|------|---|-----|-------|
| Aniline                     | 184,35 | 2,15 | 186,2 | 1,85 | 42   | — | 542 | [194] |
| Benzylamine                 | 185,0  | 2,8  | 196,8 | 11,8 | 45   | — | —   | [195] |
| <i>o</i> -diméthyltoluidine | 185,35 | 3,15 | 180,6 | 1,6  | 69,5 | — | 563 | [195] |



La positivité de l'azéotrope [196] est remarquable, d'autant qu'elle est prononcée. — La diméthylaniline (194,15) donne une z. l. p.; l'éthylaniline (205,5), une z. idéale; la méthylaniline (196,25) et les trois toluidines (200,35; 200,55; 203,1), une z. l. n.

#### ORTHOCHRÉSOL (191,1)

|                      |        |      |        |         |    |   |     |       |
|----------------------|--------|------|--------|---------|----|---|-----|-------|
| Aniline              | 184,35 | 6,75 | 191,25 | — 0,15  | 92 | — | 563 | [197] |
| Benzylamine          | 185,0  | 6,1  | 201,45 | — 10,35 | 67 | — | —   | [198] |
| o.-diméthyltoluidine | 185,35 | 5,75 | 185,3  | 0,05    | 5  | — | 563 | [199] |

L'éthylaniline (205,5) et la diéthylaniline (217,05) donnent une z. l. p.; la diméthylaniline (194,15), une z. idéale; la xyldine as. m. (214,0), une z. l. n.; la toluidine m. (203,1), une z. m. n.; la méthylaniline (196,25) et les toluidines o. (200,35) et p. (200,55), une z. f. n.

#### PARACHRÉSOL (201,7)

|                |        |      |        |        |     |   |      |       |
|----------------|--------|------|--------|--------|-----|---|------|-------|
| Benzylamine    | 185,0  | 16,7 | >206,5 | <—4,8  | <95 | — | —    | [200] |
| Orthotoluidine | 200,35 | 1,35 | 203,5  | — 1,8  | 57  | — | *563 | [201] |
| Paratoluidine  | 200,55 | 1,15 | 204,05 | — 2,35 | 57  | — | *563 | [202] |
| Métatoluidine  | 203,1  | 1,4  | 204,9  | — 1,8  | 47  | — | —    | [203] |

L'aniline (184,35), la méthylaniline (196,25) et la xyldine as. m. (214,0) donnent une z. m. n.; la diméthylaniline (194,15) et l'éthylaniline (205,5), une zéotropie à peu près idéale; la diméthyltoluidine o. (185,35), une z. l. p.; la diméthyltoluidine p. (210,2) et la diéthylaniline (217,05), une z. f. p.

#### MÉTACHRÉSOL (202,2)

|                |        |      |        |        |      |         |      |       |
|----------------|--------|------|--------|--------|------|---------|------|-------|
| Benzylamine    | 185,0  | 17,2 | >207,2 | <—5,0  | <94  | —       | —    | [204] |
| Orthotoluidine | 200,35 | 1,85 | 203,65 | — 1,45 | 61,5 | 74:—5,9 | *563 | [205] |
| Paratoluidine  | 200,55 | 1,65 | 204,3  | — 2,1  | 62   | —       | 563  | [206] |
| Métatoluidine  | 203,1  | 0,9  | 205,5  | — 2,2  | 53   | 50:—6,8 | *564 | [207] |

La diméthyltoluidine p. (210,2) et la diéthylaniline (217,05) [90:—1,7] donnent une z. f. p.; l'éthylaniline (205,5) [80:—3,8] et la diméthyltoluidine o. (185,35) [83:—5,4], une z. à peu près idéale; la diméthylaniline (194,15) [82:—3,3], une z. t. l. n.; l'aniline (184,35) [90:—2,0] et la méthylaniline (196,25) [86:—2,7], une z. m. n.

#### PARAÉTHYLPHÉNOL (218,8)

|                |        |      |       |      |    |   |   |       |
|----------------|--------|------|-------|------|----|---|---|-------|
| Diéthylaniline | 217,05 | 1,75 | 214,0 | 3,05 | 60 | — | — | [208] |
|----------------|--------|------|-------|------|----|---|---|-------|

La diméthyltoluidine p. (210,2) donne une z. f. p.; la toluidine m. (203,1), une z. l. n.; l'éthylaniline (205,5) une z. idéale.

#### XYLÉNOL as. o. (226,8)

|                |        |      |       |      |     |   |   |       |
|----------------|--------|------|-------|------|-----|---|---|-------|
| Diéthylaniline | 217,05 | 9,75 | 217,0 | 0,05 | 8,0 | — | — | [209] |
|----------------|--------|------|-------|------|-----|---|---|-------|

La diméthyltoluidine p. (210,2) donne une z. l. p.; l'éthylaniline (205,5), une z. idéale; la toluidine m. (203,1), une z. t. l. n.; la xyldine as. m. (214,0), une z. m. n.

#### THYMOL (232,9)

L'éthylaniline (205,5), la diméthyltoluidine p. (210,2) et la diéthylaniline (217,05) donnent une z. à peu près idéale; la xyldine as. m. (214,0), une z. l. n.

#### CARVACROL (237,85)

La diéthylaniline (217,05) donne une z. à peu près idéale; l'isoamylaniline (256,0), une z. l. n.

**NAPHTOL  $\alpha$  (288,0)**

La naphtylamine  $\beta$  (306,1) donne une z. à peu près idéale; la phénylène-*o*-diamine (258,6) et la naphtylamine  $\alpha$  (300,8), une z. l. n.

**Amines-oxydes et Cétones**

**ORTHOPHÉNÉTIDINE (232,5)**

|           |       |     |        |       |     |          |                   |       |
|-----------|-------|-----|--------|-------|-----|----------|-------------------|-------|
| Carvone   | 231,0 | 1,5 | >232,8 | <-0,3 | <74 | 80 : 0,1 | *568 <sup>s</sup> | [210] |
| Carvénone | 234,5 | 2,0 | 235,0  | -0,5  | 30  | 30:-0,2  | »                 | [211] |

La pulégone (223,8) [50 : -0,2] donne une z. m. n.; la méthylacétophénone *p.* (226,35), une z. f. n.

**PARAPHÉNÉTIDINE (249,9)**

La carvénone (234,5) donne une z. l. n.; la carvone (231,0), une z. t. l. n.

**Amines-oxydes et Esters-phénols**

**ORTHOPHÉNÉTIDINE (232,5)**

|                     |       |     |       |     |    |          |                   |       |
|---------------------|-------|-----|-------|-----|----|----------|-------------------|-------|
| Salicylate d'éthyle | 233,8 | 1,3 | 232,2 | 0,3 | 82 | 79 : 0,8 | *568 <sup>s</sup> | [212] |
|---------------------|-------|-----|-------|-----|----|----------|-------------------|-------|

Le salicylate de méthyle (222,95) [8 : 0,5] donne une z. l. p.

**PARAPHÉNÉTIDINE (249,9)**

Le salicylate d'éthyle (233,8) [5 : 0,3] donne une z. t. l. p.; le salicylate d'isoamyle (277,5), une z. à peu près idéale.

**Amines-oxydes et Halogénures**

**PARAPHÉNÉTIDINE (249,9)**

|                          |       |      |       |     |    |           |     |       |
|--------------------------|-------|------|-------|-----|----|-----------|-----|-------|
| Chlornaphtalène $\alpha$ | 262,7 | 12,8 | 249,7 | 0,2 | 90 | 93 : 0,35 | 561 | [213] |
|--------------------------|-------|------|-------|-----|----|-----------|-----|-------|

**Amines-oxydes et Hydrocarbures**

**ORTHOPHÉNÉTIDINE (232,5)**

Le triéthylbenzène s. (215,5) et les méthylnaphtalènes  $\beta$  (241,15) et  $\alpha$  (244,6) donnent une z. m. p.; le naphthalène (218,0), une z. l. p.

**PARAPHÉNÉTIDINE (249,9)**

|                         |        |      |        |      |    |          |                   |       |
|-------------------------|--------|------|--------|------|----|----------|-------------------|-------|
| M. naphthalène $\beta$  | 241,15 | 8,75 | 240,85 | 0,3  | 15 | —        | —                 | [214] |
| M. naphthalène $\alpha$ | 244,6  | 5,3  | 243,95 | 0,65 | 27 | 30 : 1,5 | *568 <sup>s</sup> | [215] |
| Diphényle               | 256,1  | 6,2  | 249,5  | 0,4  | 90 | —        | »                 | [216] |

Le diphenylméthane (265,4) donne une z. f. p.

**Amines-oxydes et Nitrodérivés**

**ORTHOPHÉNÉTIDINE (232,5)**

|                  |       |     |       |       |    |          |   |       |
|------------------|-------|-----|-------|-------|----|----------|---|-------|
| Métanitrotoluène | 230,8 | 1,7 | 233,0 | — 0,5 | 70 | 25 : 1,5 | — | [217] |
|------------------|-------|-----|-------|-------|----|----------|---|-------|

Le nitrotoluène *o.* (221,75) [12 : 1,0] donne une z. l. n.; la variété *p.* (238,9), une z. f. n.

**PARAPHÉNÉTIDINE (249,9)**

Le nitrotoluène *m.* (230,8) donne une z. t. l. n. [10 : 0,8]; la variété *p.* (238,9), une z. m. n.

### Amines-oxydes et Nitrohalogénures

#### ORTHOPHÉNÉTIDINE (232,5)

Le chlornitrobenzène *m.* (235,5) donne une *z. m. n.*; la variété *p.* (239,1), une *z. l. n.*; la variété *o.* (246,0), une *z. t. l. n.*

#### PARAPHÉNÉTIDINE (249,9)

Ici, la zéotropie est respectivement : *t. l. n.*, *l. n.* et *m. n.*

### Amines-oxydes et Oxydes

#### ORTHOPHÉNÉTIDINE (232,5)

|         |       |     |        |      |      |          |     |       |
|---------|-------|-----|--------|------|------|----------|-----|-------|
| Anéthol | 235,7 | 3,2 | 232,25 | 0,25 | 75   | —        | —   | [218] |
| Safrol  | 235,9 | 3,4 | 232,38 | 0,12 | 86,5 | 80 : 1,0 | 561 | [219] |

L'isofafrol (252,0) [90 : 0,7] donne une *z. m. p.*

#### PARAPHÉNÉTIDINE (249,9)

|                    |       |     |        |      |    |          |                   |       |
|--------------------|-------|-----|--------|------|----|----------|-------------------|-------|
| Isosafrol          | 252,0 | 2,1 | 248,8  | 1,1  | 64 | 85 : 1,0 | *561              | [220] |
| Ox. M. et eugényle | 254,7 | 4,8 | 249,4  | 0,5  | 75 | 90 : 0,5 | *568 <sup>s</sup> | [221] |
| Oxyde de phényle   | 259,0 | 9,1 | 249,75 | 0,15 | 85 | —        | »                 | [222] |

L'anéthol (235,7), le safrol (235,9) [10 : 0,8] et l'oxyde de méthyle et d'iso-eugényle (270,5) [90 : 0,5] donnent une *z. m. p.*

### Amines-oxydes et Phénols

#### ORTHOPHÉNÉTIDINE (232,5)

|                       |        |      |        |       |      |   |      |       |
|-----------------------|--------|------|--------|-------|------|---|------|-------|
| Xylénol as. <i>o.</i> | 226,8  | 5,7  | 232,65 | —0,15 | 92   | — | —    | [223] |
| Thymol                | 232,9  | 0,4  | 234,3  | —1,4  | 45,5 | — | *561 | [224] |
| Carvacrol             | 237,85 | 5,35 | 238,0  | —0,15 | 13   | — | —    | [225] |
| Pyrocatéchol          | 245,9  | 13,4 | 246,0  | —0,1  | 8    | — | —    | [226] |

L'éthylphénol *p.* (218,8) donne une *z. m. n.*; le résorcinol (281,4), une *z. t. l. n.*

#### PARAPHÉNÉTIDINE (249,9)

|              |       |     |       |      |    |              |     |       |
|--------------|-------|-----|-------|------|----|--------------|-----|-------|
| Pyrocatéchol | 245,9 | 4,0 | 253,8 | —3,9 | 66 | $\xi_c=38,5$ | 564 | [227] |
|--------------|-------|-----|-------|------|----|--------------|-----|-------|

Le carvacrol (237,85) donne une *z. m. n.*; le xylénol as. *o.* (226,8) et le thymol (232,9), une *z. l. n.*

Laboratoire privé de l'auteur.

Uccle, avril 1946.





## Revue des Questions Scientifiques

Cette revue, fondée en 1877 par la Société scientifique de Bruxelles, se compose actuellement de cinq séries : la **première série** comprend 30 volumes (1877-1891) ; la **deuxième**, 20 volumes (1892-1901) ; la **troisième**, 30 volumes (1902-1921) ; la **quatrième**, 30 vol. (1922-1936). La livraison de janvier 1937 inaugura la **cinquième série**.

La revue fut interrompue par la guerre, après le deuxième fascicule, avril 1940, du tome 117 de la collection.

### PRIX DES DEUX FASCICULES 1946, pour les abonnements nouveaux :

|  |                   |
|--|-------------------|
| Belgique, Congo belge et Grand-Duché de Luxembourg                       | 100 francs belges |
| Autres pays . . . . .  | 140 francs belges |
| ADMINISTRATION et RÉDACTION : 11, rue des Récollets, Louvain (Belgique). |                   |

---

Le tome 118 paraîtra en 1947, en quatre fascicules d'environ 160 pages chacun :  
20 janvier, 20 avril, 20 juillet, 20 octobre.



# PUBLICATIONS DE LA SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE

## EXTRAIT DU CATALOGUE

**ANNALES DE LA SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE DE BRUXELLES**, t. I à t. XLVI, 1875 à 1926. Chaque vol. in-8° de 400 à 600 pages . fr. 100,00

### **TABLES ANALYTIQUES DES ANNALES,**

t. I à XXV (1875 à 1901) . . . . . fr. 20,00  
t. XXVI à XLVI (1902 à 1926) . . . . . fr. 40,00

### **ANNALES DE LA SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE DE BRUXELLES,**

Série A (sc. mathématiques), t. XLVII à t. LVI (1927 à 1936) . fr. 70,00

Série B (sc. physiques et naturelles) . . . . . fr. 70,00

Série C (sc. médicales) (1927 et 1928) fr. 100,00 — (1929 à 1933) fr. 40,00

(1934 à 1936) fr. 20,00

Série D (sc. économ. et techniques) (1927 à 1929) fr. 20,00 — (1930) fr. 60,00

(1931 à 1936) fr. 100,00

Série I (sc. mathématiques et physiques), tt. LVII à LX (1937 à 1940-46) fr. 70,00

Série II (sc. naturelles et médicales), tt. LVII à LX (1937 à 1940-46) fr. 70,00

Série III (sc. économiques), tt. LVII à LX (1937 à 1940-46) fr. 100,00

### **REVUE DES QUESTIONS SCIENTIFIQUES,**

t. I à XCII (1877 à 1927). Les deux volumes annuels . . . fr. 120,00

Le fascicule trimestriel . . . . . fr. 34,00

t. XCIII à CXVI (1928 à 1939). Les deux volumes annuels . . fr. 160,00

Le fascicule . . . . . fr. 28,00

t. CXVII (1940 et 1946). Le volume . . . . . fr. 200,00

Le fascicule, . . . . . fr. 50,00

### **TABLES ANALYTIQUES DE LA REVUE.**

t. I à L (1877 à 1901) . . . . . fr. 20,00

t. LI à LXXX (1902 à 1921) . . . . . fr. 20,00

t. LXXXI à CX (1922 à 1936) . . . . . fr. 30,00

### **MONOGRAPHIES DE SCIENCES NATURELLES**

I. — **B. Tougarioff**. Les réactions organiques dans l'analyse qualitative minérale (cations). — Un vol. in-8° de 107 pages (1930) : en Belgique, fr. 24,00 ; autres pays, 30,00 fr.

II. — **V. Schaffers**. Le paratonnerre et ses progrès récents. Un vol. in-8° de 90 pages (1931) : en Belgique, fr. 24,00 ; autres pays fr. 30,00.

IV. — **F. Kaisin et E. de Pierpont**. Hydrogéologie des Calcaires de la Belgique. Un vol. in-8° de 111 pages, avec 35 fig. et un plan hors-texte (1939) : en Belgique, fr. 24,00 (épuisé) ; autres pays, fr. 30,00.

### **MONOGRAPHIES MÉDICALES**

I. — **M. Schillings**. Le rein en fer à cheval. Un vol. in-8° de 104 pages, avec 8 planches hors-texte (1928) : en Belgique, fr. 70,00 ; autres pays, fr. 90,00.

III. — **P. Van Gehuchten**. La pathologie du système pallido-strié. Un vol. in-8° de 52 pages, avec 8 planches hors-texte (1930) : en Belgique, fr. 24,00 ; autres pays, fr. 30,00.

### **MONOGRAPHIES DES SCIENCES ÉCONOMIQUES**

I. — **A. Henry**. La structure technique de l'agriculture belge et ses particularités en Wallonie et en Flandre. Un vol. de 66 pages . . . fr. 20,00

II. — **A. Henry**. Les variations régionales de l'Agriculture en Belgique. Un vol. de 50 pages . . . . . fr. 10,00

III. — **A. Delperée**. La réglementation conventionnelle des conditions de travail en Belgique. Un vol. de 200 pages . . . . . fr. 60,00